

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração Desenvolvimento de Processos
Químicos

Modelagem e Simulação de Reator de Leito Expandido
Aplicado ao Hidroprocessamento de Óleos Pesados e Resíduos
de Destilação

Autor: JOÃO CAPISTRANO NOBRE DE ABREU

Orientador: Prof. Dr. REGINALDO GUIRARDELLO

Dissertação de Mestrado submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química de Campinas - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para obtenção do Grau de MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Campinas - SP - Brasil
agosto - 1995

IADE 78C
 CHAMADA: UNICAMP
AB 86m
 Pa. 28 269
667/96
 C ☐ D ☒
 ECO 79.411,00
 DA 15/08/96
 CPD 0.11.00091000 - 5

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
 BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Ab86m Abreu, João Capistrano Nobre de
 Modelagem e simulação de reator de leito expandido
 aplicado ao hidrocessamento de óleos pesados e
 resíduos de destilação / João Capistrano Nobre de
 Abreu.--Campinas, SP: [s.n.], 1995.

Orientador: Reginaldo Guirardello.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

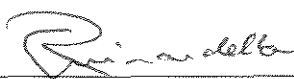
1. Fluidização. 2. Petróleo - Refinação.
 3. Petróleo - Resíduos. 4. Craqueamento. I. Guirardello,
 Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Esta versão corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado defendida por João Capistrano Nobre de Abreu e aprovada pela banca examinadora em 31 de agosto de 1995.

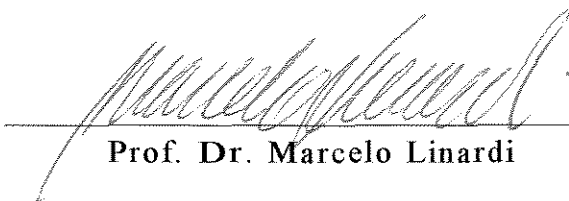


Reginaldo Guirardello

Dissertação defendida e aprovada, em 31 de agosto de 1995, pela
banca examinadora constituída pelos professores:



Prof. Dr. Reginaldo Guirardello



Prof. Dr. Marcelo Linardi



Prof. Dr. Milton Mori

Ao Meu Irmão
Demetrius Átila

Agradecimentos

Ao Prof. Reginaldo Guirardello pela orientação, auxílio, paciência, perspicácia e apoio, que me foram imprescindíveis no desenvolvimento desse trabalho.

Aos engenheiros Medeiros e Guilherme, por todos os dados e sugestões.

Ao CNPQ e PETROBRÁS pelo apoio financeiro

Aos meus amigos, que muito contribuíram na realização desse trabalho.

Aos meus pais, Nicanor e Sebastiana, por tudo o que me deram.

Resumo

O presente trabalho apresenta a modelagem e simulação de um reator de leito fluidizado trifásico aplicado ao hidrocessamento de óleos pesados e resíduos de destilação. Duas reações principais foram consideradas no desenvolvimento do modelo, o hidrocrackeamento e a hidrodemetalização, tendo sido a primeira considerada como exclusivamente térmica e a segunda como catalítica.

O grau de mistura do reator foi representado de duas maneiras distintas. Inicialmente, considerou-se o sistema como formado por vários CSTRs hipotéticos em série, e em seguida como tendo o comportamento de um PFR com dispersão axial. As variáveis hidrodinâmicas foram estimadas pelo uso de correlações presentes na literatura e a alimentação foi caracterizada pelo uso do simulador comercial HYSIM.

Os resultados obtidos foram analisados com respeito à teoria apresentada ao longo da dissertação, sendo finalmente feita uma comparação entre os dois modelos usados.

Abstract

The present work presents the modeling and simulation of a three-phase catalytic reactor applied to the hydroprocessing of heavy oils and distillation residues. Two main reactions were considered in the development of the model, the hydrocracking and the hydrodemetalization. The first was considered as exclusively thermic, and the second as catalytic.

The degree of mixture in the reactor was represented by two distinct approaches. First the system was considered as being composed of a series of CSTRs, and second as a PFR with axial dispersion. The hydrodynamic variables were estimated by correlations available in the literature, and the feed was characterized by the commercial simulator HYSIM.

The results obtained were analyzed with respect to the theory present in this dissertation, and the two approaches used were compared.

Title : Modeling and simulation of a three-phase catalytic reactor applied to the hydroprocessing of heavy oils and distillation residues.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
Lista de Variáveis	vi
Letras Gregas	viii
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xi
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Introdução	3
2.2 Caracterização de Óleos Pesados e Resíduos	4
2.3 Hidroprocessamento	5
2.3.1 Reatores mais empregados no hidroprocessamento de óleos	6
2.3.2 Hidrocraqueamento	9
2.3.3 Hidrodemetalização e desativação do catalisador	12
2.4 Hidrodinâmica	15
2.4.1 Classificação	16
2.4.2 Leito fluidizado trifásico	17
2.4.3 Estimativa do parâmetros hidrodinâmicos	18
3 Modelos Reacionais	21
3.1 Hidrocraqueamento Térmico	21
3.1.1 Equações da taxa	22
3.2 Hidrodemetalização	28
3.2.1 Equações da taxa	29
3.2.2 Adimensionalização do modelo	33

4 Modelos Matemáticos Para Reatores de Leito	
Fluidizado	37
4.1 Introdução	37
4.2 Modelo de CSTRs em Série	38
4.2.1 Balanço de massa para o hidrocraqueamento térmico	39
4.2.2 Balanço de massa para a hidrodemetalização	40
4.3 Modelo de Dispersão Axial	42
4.3.1 Balanço de massa para o hidrocraqueamento térmico	42
4.3.2 Balanço de massa para a hidrodemetalização	43
4.4 Correlações Para a Transferência de Massa e Mistura do Sistema	45
4.5 Propriedades Físicas dos Reagentes	46
5 Métodos Matemáticos para a solução de Equações	
Diferenciais	48
5.1 Método da Pertubação	48
5.1.1 Aplicação ao sistema considerado	49
5.1.2 Fator de Efetividade	52
5.2 Método da Colocação Ortogonal	54
5.2.1 Descrição do método	54
5.2.2 Aplicação ao sistema considerado	56
5.3 Implementação do Programa	62
6 Discussão dos Resultados	64
6.1 Definição das Variáveis	64
6.2 Modelo de CSTRs em Série	66
6.3 Modelo de Dispersão Axial	69
7 Conclusões	76
Referências Bibliográficas	78
A Propriedades Físicas do Óleo Processado e dos	
Pseudocomponentes Considerados	82
B Listagem dos Programas	86

Lista de Variáveis

- A - Área transversal do reator (cm^2)
- a - Concentração adimensional do hidrogênio dissolvido no líquido
- A_L - Concentração molar do hidrogênio dissolvido no líquido
(mol/cm^3)
- b - Concentração adimensional do metal no líquido
- B - Concentração molar do metal no líquido (mol/cm^3)
- C_i - Concentração mássica do Pseudocomponente “i” (g/l)
- c_i - Fração mássica do pseudocomponente “i”
- $D_{A,B}$ - Difusividade de A em B (cm^2/s)
- D_e - Coeficiente local de difusividade efetiva (cm^2/s)
- D_L - Coeficiente de dispersão do reator (cm^2/s)
- D_{mol} - Difusividade dos compostos metálicos no meio líquido
(cm^2/s)
- d_p - Diâmetro do catalisador (cm)
- d_T - Diâmetro do reator (cm)
- E - Energia de ativação para as reações de hidrocrackeamento
(Btu/lbmol) e demetalização (kcal/mol)
- Fr_g - Número de Froude para o gás
- g - Aceleração da gravidade (cm/s^2)
- H - Altura do leito expandido de catalisador (cm)
- H_A - Constante de Henry para o hidrogênio
- k - Constante da taxa de hidrocrackeamento (h^{-1}) e de
demetalização (cm/s)
- K_{LaL} - Coeficiente volumétrico de transferência de massa gás-
líquido (cm^3/s)
- k_o - Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (h^{-1} ou cm/s)
- K_{sAs} - Coeficiente volumétrico de transferência de massa líquido-
sólido (cm^3/s)

L - Altura do reator ou comprimento do caminho difusional do catalisador (cm)
N - Número de CSTRs em série ou número de pontos internos de colocação
Pe - Número de Peclet
Q - Vazão volumétrica de líquido (m^3/h)
 \mathcal{R} - Taxa local de reação por volume de catalisador ($\text{mol}/\text{cm}^3.\text{s}$)
R - Constante universal dos gases ($\text{atm.cm}^3/\text{gmol.K}$)
 Re_{mf} - Número de Reynolds para do sistema líquido-sólido na velocidade de mínima fluidização
 Re_p - Número de Reynolds para a partícula
 r_i - Taxa de reação de hidrocrackeamento ($\text{g}/\text{cm}^3.\text{h}$)
 r_M - Raio dos macroporos (\AA)
 r_m - Raio dos microporos (\AA)
 r_{mol} - Raio das moléculas do composto metálico (\AA)
T - Temperatura de operação (K)
 U_g - Velocidade superficial da fase gasosa (cm/s)
 U_l - Velocidade superficial da fase líquida (cm/s)
 U_{mf} - Velocidade de mínima fluidização do sistema gás-líquido-sólido (cm/s)
 U_{mf_l} - Velocidade de mínima fluidização do sistema líquido-sólido (cm/s)
 $U_{t_{g,l}}$ - Velocidade terminal do sistema gás-líquido-sólido (cm/s)
 U_{t_l} - Velocidade terminal do sistema líquido-sólido (cm/s)
V - Volume total do reator (m^3)
 W_s - Massa de catalisador (g)
z - comprimento adimensional do reator

Letras gregas

ν - Coeficiente estequiométrico da reação de demetalização

η - Fator de efetividade do catalisador

ε - Porosidade do leito catalítico

Γ - Taxa da reação de demetalização (mol/s)

τ - Tempo de residência do reator (h^{-1})

ρ_d - Densidade do depósito metálico (mol/cm^3)

ρ_l - Massa específica do líquido (g/cm^3)

μ_l - Viscosidade do líquido (Cp)

ε_M - Porosidade dos macroporos

ε_m - Porosidade dos microporos

ε_s - Holdup de sólido

ρ_s - Massa específica do catalisador (g/cm^3)

θ - Tempo adimensional

θ_v - Fração da superfície do catalisador sem depósitos metálicos

θ_{dep} - Fração da superfície do catalisador coberta com depósitos metálicos

Lista de Figuras

Figura 2.1: Representação esquemática de um reator de leito expandido	8
Figura 3.1: Esquema reacional para o hidro craqueamento térmico de resíduos	24
Figura 3.2: Distribuição de produtos em função da temperatura	26
Figura 3.3: Esquema representativo da estrutura de poros do catalisador	29
Figura 3.4: Influência do raio inicial dos microporos na desativação de um catalisador monomodal	35
Figura 3.5: Influência do raio inicial do microporo na desativação de um catalisador bimodal	35
Figura 4.1: Esquema representativo do modelo de CSTRs em série	39
Figura 5.1: Pontos de discretização para os dois sistemas reacionais considerados: (A) Hidrodemetalização e (B) Hidro craque- amento.	62
Figura 6.1 Influência da Velocidade Espacial na Conversão de Resíduo	70
Figura 6.2 Influência da Temperatura na Conversão de Resíduo	70
Figura 6.3: Influência do Número de CSTRs na Conversão de Resíduo	71
Figura 6.4 Perfil de Concentração de metal no líquido e na superfície do catalisador.	71
Figura 6.5: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T=375^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 1.0$, $\text{NREATOR} = 10$, $\text{dp} = 0.03 \text{ cm}$)	72
Figura 6.6: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 1.0$, $\text{NREATOR} = 10$, $\text{dp} = 0.03 \text{ cm}$)	72
Figura 6.7: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 425^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 1.0$, $\text{NREATOR} = 10$, $\text{dp} = 0.03 \text{ cm}$)	73
Figura 6.8: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 0.5$, $\text{NREATOR} = 10$,	

dp = 0.03 cm) 73

Figura 6.9: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo
do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 2.0$, $\text{NREATOR} = 10$,

dp = 0.03 cm) 74

Figura 6.10: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo
do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 2.0$, $\text{NREATOR} = 10$,

dp = 0.05cm) 75

Figura 6.11: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo
do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 2.0$, $\text{NREATOR} = 10$,

dp = 0.07cm) 76

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Valores de α e β para os pseudocomponentes considerados	40
Tabela 6.1 Características do reator	66
Tabela 6.2: Características do catalisador	66
Tabela 6.3: Resultados Gerais das Simulações com o Modelo de CSTRs em Série	68
Tabela 6.4: Resultados Gerais das Simulações com o Modelo de Dispersão Axial	69

CAPÍTULO 1

Introdução

O hidroprocessamento é utilizado no melhoramento da qualidade de frações pesadas de óleos e resíduos de destilação à vácuo ou atmosférica. Essa operação é feita pela eliminação de heteroátomos (Ni, V, S e O) presentes na estrutura das moléculas de reagentes e aumentando-se a sua razão hidrogênio/carbono. Como consequência disso diminuí-se a formação de emissões de poluentes, como NO_x e SO_x, durante uma possível queima posterior do óleo. Têm-se também um pré-tratamento da alimentação do reator formando compostos mais leves e mais interessantes comercialmente.

O sistema analisado é formado por um reator de leito fluidizado trifásico, onde duas reações principais estão sendo processadas, o hidrocrackeamento e hidrodemetalização. O primeiro reduz o tamanho das moléculas dos reagentes e aumenta sua razão H/C pela adição de hidrogênio ao sistema, enquanto que a seguinte retira os metais presentes pela sua deposição sobre a superfície do catalisador, na forma de sulfetos metálicos.

O objetivo desse trabalho é modelar o sistema acima apresentado considerando-se o hidrocrackeamento como um processo exclusivamente térmico, e por isso representado por uma reação homogênea, enquanto que a hidrodemetalização é tomada como catalítica e caracterizada por uma reação heterogênea. Além disso, o comportamento global do reator é modelado de duas maneiras diferentes, na primeira ele é aproximado por uma série “N” CSTRs hipotéticos, enquanto que na segunda ele é tomado como sendo um PFR com dispersão axial.

Feita a modelagem do reator, a simulação fornecerá as informações necessárias para avaliar-se as influências das variáveis do sistema sobre as reações consideradas. Por fim, faz-se uma comparação entre os

resultados obtidos pelos dois modelos de reator, além de uma análise do uso dos parâmetros destes com o objetivo de se ajustar, em trabalhos posteriores, os resultados obtidos nas simulações a dados experimentais.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo é apresentada a revisão da literatura que trata a respeito do hidroprocessamento de óleos pesados e resíduos de destilação, e das principais reações químicas que estão envolvidas neste processo, Hidrocrackeamento Térmico e Hidrodemetalização. Faz-se ainda uma avaliação das principais tecnologias empregadas mundialmente, leito fixo e leito expandido, bem como das motivações que levaram ao seu desenvolvimento.

2.1 Introdução

Nos meados dos anos 70, o contínuo aumento no preço do petróleo e uma aparente redução nas reservas de óleos leves, levaram a uma intensificação no desenvolvimento de novos processos para o melhoramento das frações mais pesadas. Houve assim um grande incentivo às tecnologias que objetivavam a transformação de resíduos, que possuem baixo valor, em produtos destilados. Após o fim da crise do petróleo e com a estabilização do seu preço, o fator principal que continuou a incentivar o melhoramento da qualidade de resíduos e óleos pesados foi o surgimento de uma regulamentação ambiental mais severa com respeito ao nível máximo de emissões de enxofre, nitrogênio, metais e outros heteroátomos durante a queima de derivados do petróleo.

O hidroprocessamento de resíduos foi inicialmente desenvolvido no Japão para produzir óleos combustíveis com baixos teores de enxofre. Os catalisadores usados para hidrodesulfurização de destilados eram utilizados sem grandes modificações das propriedades, e o seu envenenamento era significativamente mais tolerável, pois a alimentação possuía uma quantidade de metais relativamente baixa e as condições de

processo não eram muito severas. Com o aumento da demanda de óleos combustíveis com baixos teores de enxofre (menor que 1%), as condições de processamento tornaram-se mais severas, e os problemas cada vez maiores com o envenenamento por deposição de metais levaram ao desenvolvimento de novos catalisadores e novas tecnologias de processamento (Beaton e Bertolacini, 1991; Speight, 1981).

2.2 Caracterização de Óleos Pesados e Resíduos

Óleos com alta faixa de peso molecular possuem altos níveis de enxofre, nitrogênio, precursores de coque e traços de metais como Ni e V. Além disso, possuem uma razão hidrogênio/carbono mais baixa que a dos produtos leves desejados, sendo assim necessária a adição de hidrogênio ou a retirada de carbono durante o seu processamento. O hidroprocessamento é tipicamente usado no refino de petróleo para eliminar esses heteroátomos das frações destiladas, evitando que eles formem emissões de SO_x e NO_x durante a combustão e que eles atuem como veneno no craqueamento catalítico e nos processos de reforma, aumentando os custos de operação e reduzindo a qualidade do produto final.

A definição de óleo pesado é arbitrária, mas o termo é usualmente empregado para petróleos que possuam °API menor que 20 e, um teor de enxofre maior que 2% em peso. Geralmente, eles contêm uma porção substancial de asfaltenos e resinas, que são frações não voláteis de alto peso molecular e compostas por uma grande porção de heteroátomos. Os asfaltenos precipitam quando um grande excesso (40 volumes) de um hidrocarboneto líquido de baixo ponto de ebulição (p.ex. pentano), é adicionado a um petróleo ou óleo pesado (1 volume). As resinas são isoladas do óleo sem asfaltenos por adsorção em sílica. A fração de óleo leve é removida da sílica por lavagem com hidrocarboneto leve, mas a resina só é removida usando-se um solvente mais polar como benzeno, piridina, clorofórmio, etc (Quann *et al*, 1989). Resíduo de óleo cru

(algumas vezes chamado de fração asfáltica), é largamente definido como o resíduo obtido do óleo após destilação não destrutiva, que remove todo o material volátil. A temperatura da destilação é usualmente mantida abaixo de 350°C (600°F), pois acima desta a taxa de decomposição dos constituintes do petróleo é considerável, caso não se use um vácuo adequado.

Os petróleos normalmente são definidos em termos de suas propriedades físicas, tais como densidade API, viscosidade, temperatura de corte na destilação, entre outras. Além disso, se um petróleo ou óleo pesado pode ser caracterizado (ou ter uma base relativa) em termos de três frações gerais - asfaltenos, resinas, óleos - os resíduos também podem ser definidos em termos dessas frações, mas com uma substancial variação em termos das suas proporções relativas. Além disso, pode haver também mudanças nos tipos de compostos presentes nessas três frações, especialmente na composição da fração de óleo, onde os compostos mais voláteis são removidos por destilação, caso este seja realmente preparado por destilação atmosférica ou a vácuo do petróleo (Speight, 1981).

2.3 Hidroprocessamento

O hidroprocessamento é conduzido sobre elevadas condições de temperatura e pressão, em que o óleo entra em contato com o hidrogênio sobre um catalisador, tipicamente CoO-MoO₃ ou NiO-MoO₃ em γ -Al₂O₃. Os catalisadores são produzidos na forma de óxidos e são sulfetados antes ou durante o uso no reator. Dependendo da faixa de ebulição da alimentação, as condições de severidade usadas no processo variam amplamente. As reações mais importantes que ocorrem durante o hidroprocessamento de um óleo pesado ou resíduo são: hidrodessulfurização (HDS), hidrogenitrogenação (HDN), hidroxigenação (HDO) e conversão das espécies metálicas ou hidrodemetalização (HDM), além do hidrocraqueamento. Diferentemente de S, N e O, que são

removidos do óleo como produtos gasosos (H_2S , NH_3 e H_2O), a eliminação de níquel e vanádio resulta na sua deposição na forma de sulfeto metálico sobre o catalisador de HDM e desativação deste por "fouling", que é a diminuição da atividade do catalisador pelo depósito de matérias sobre os sítios ativos, e entupimento dos poros.

2.3.1 Reatores mais empregados no hidrocessamento de óleos:

Reatores de Leito Fixo:

O tipo de reator mais comumente utilizado para o hidrocessamento é o de leito fixo. Nele, o óleo e o hidrogênio são alimentados pelo topo do reator e fluem através do leito de catalisador. A eficiência do reator requer uma apropriada distribuição do líquido na entrada do reator, para garantir o molhamento de todo o leito e um fluxo uniforme de óleo. Os principais processos que utilizam essa configuração são: "Residuum dessulfurization"(RDS) da Chevron, "Chiyoda Asphaltenic Botton Cracking"(ABC), Exxon "RESIDfinnig", "Gulf RDS", UNOCAL Unicracking/RDS, entre outros.

Reatores e leitos catalíticos, com configurações especiais, são freqüentemente empregados quando se usa uma alimentação com altas percentagens de metais. Alguns processos utilizam um "leito de guarda" separado do reator, para proteger o leito principal de um potencial envenenamento. Esse "leito de guarda" contém, tipicamente, poros largos, baixa atividade catalítica e uma grande tolerância aos depósitos de partículas e metais. Nos reatores de leito fixo, o leito catalítico é envenenado progressivamente. Para compensar o declínio na atividade do catalisador, a temperatura de operação é continuamente elevada, de modo a manter a taxa de reação e o rendimento nos níveis desejados.

Reatores de Leito Expandido e de Lama:

Esse tipo de reator elimina vários dos problemas encontrados quando se processa resíduos em leitos fixos. Os processos "H-Oil" e "Lc-Fining" empregam o reator do tipo leito expandido. Os processos da "Canadian DOE CANMET", o Exxon M-Coke e o UOP Auraba, todos na fase piloto, usam reator de leito de lama.

Nos reatores de leito expandido, apresentado esquematicamente na figura 2.1, a alimentação de óleo e hidrogênio é feita pelo fundo, onde juntam-se com a corrente de reciclo interno de líquido, caso esta seja utilizada, e os produtos são retirados pelo topo. A mistura passa, ascendentemente, através de um prato distribuidor a uma velocidade suficiente para expandir o leito, em um estágio de movimento turbulento. Caso a velocidade da alimentação não seja suficiente para produzir a expansão, um reciclo interno de líquido pode ser utilizado, sendo a sucção para a bomba de reciclo feita próxima ao topo do reator e a descarga feita no fundo onde junta-se com a alimentação de óleo e hidrogênio. As condições de operação são geralmente isotérmicas, devido ao grau de mistura e ao fato da alimentação ser feita a uma temperatura inferior à de operação com o objetivo de absorver o calor liberado pela reação. Têm-se assim gradientes de temperatura e concentração mínimos, podendo entretanto, ocorrer zonas de estagnação, o que leva a necessidade de uma constante monitoração do sistema (Kubo, 1975, Quann *et al.*, 1989; Boening *et al.*, 1987; Van Driesen *et al.*, 1979).

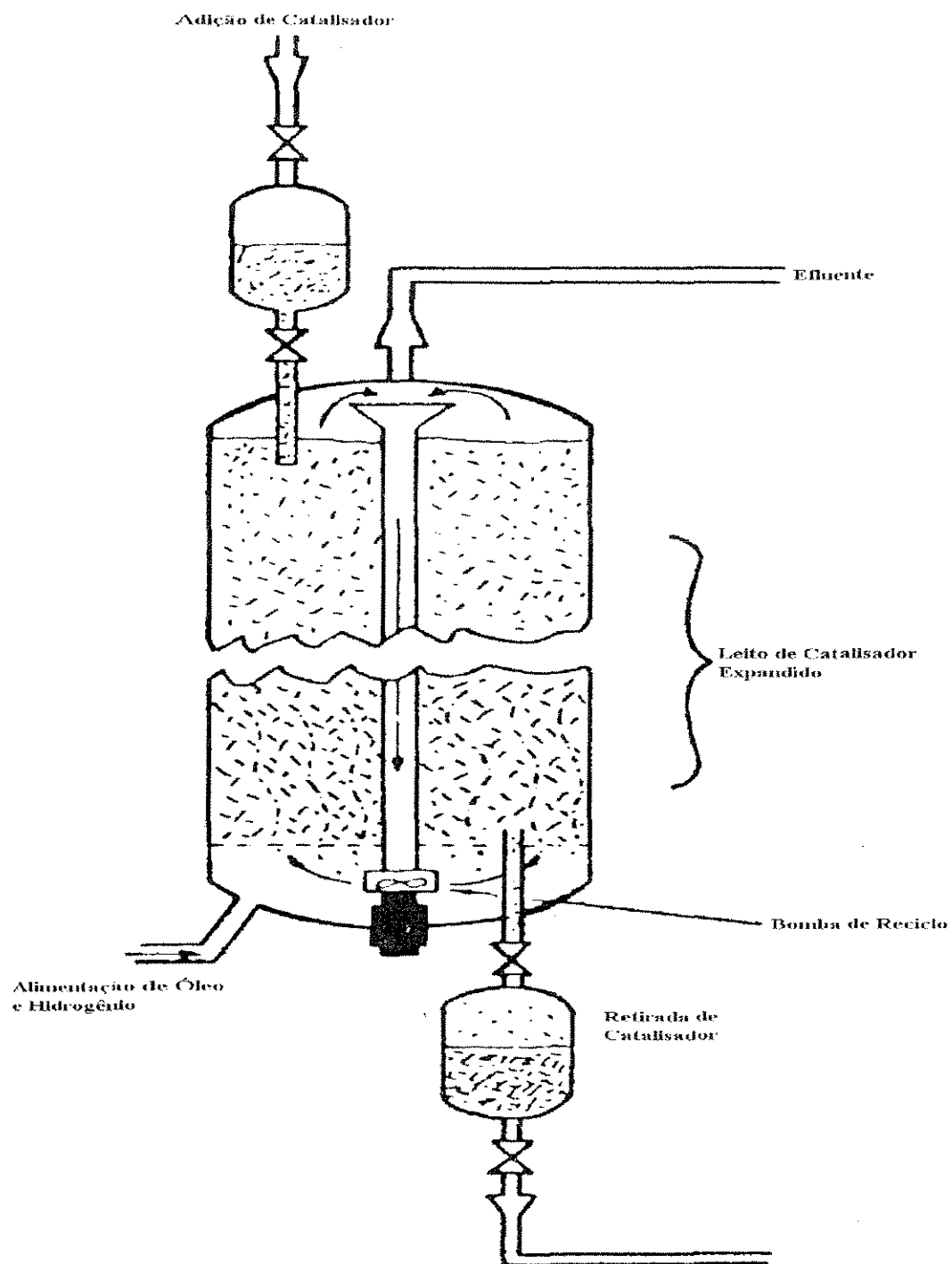


Figura 2.1: Representação esquemática de um reator de leito expandido

2.3.2 Hidrocraqueamento:

O hidrocraqueamento é utilizado no refino de petróleo para converter hidrocarbonetos com altas faixas de ebulição em produtos mais nobres, tais como: gasolina, diesel e óleo combustível. O hidrocraqueamento é um processo de refino extremamente flexível, podendo processar desde nafta até resíduos de vácuo. Outras aplicações do processo incluem o melhoramento de cargas petroquímicas, o aumento na octanagem de gasolinas e a produção de lubrificantes de alta qualidade. O processo melhora a qualidade da carga original pelo aumento da razão hidrogênio/carbono e pela diminuição do seu peso molecular médio. As condições de operação e os catalisadores usados no processo podem variar grandemente, dependendo da carga processada e do produto final desejado (Mohanty *et al*, 1990).

Os principais grupos de reações que se processam durante o hidrocraqueamento de óleos pesados e de resíduos de destilação são as reações de hidrogenólise, hidrogenação e cracking. As reações de cracking influenciam fundamentalmente as faixas de ebulição obtidas para os produtos, enquanto que as reações de hidrogenólise e hidrogenação modificam, em princípio, a composição dos tipos de estrutura. Uma vez que cada um dos componentes desta complexa mistura de hidrocarbonetos somente pode ser separado analiticamente e quantificado em poucos casos e com muita dificuldade, uma modelagem da cinética do processo com base na reação individual de cada componente da mistura torna-se impraticável. O principal método para a descrição aproximada do mecanismo e da cinética das reações consiste em subdividir a mistura de diversos componentes, que possuem uma reatividade semelhante, em um número controlável de pseudocomponentes durante o desenvolvimento da expressão da taxa. Reduz-se assim o número de experimentos requeridos na definição do comportamento cinético de uma mistura, simplifica-se a rede de possíveis caminhos reacionais e reduz-se o trabalho que seria

necessário para definir a composição de cada componente presente na mistura (Turek *et al.*, 1986).

Vários trabalhos descrevem a modelagem cinética de processos de hidrocrackeamento e craqueamento através do uso de pseudocomponentes. Mosby *et al.* (1986) desenvolveram um modelo para o craqueamento térmico de óleos pesados e resíduos que prediz a extensão da reação de craqueamento e o rendimento dos produtos obtidos como função das condições de operação. Uma matriz de reações irreversíveis de 1ª ordem é considerada e tanto alimentação como produtos são divididos em vários grupos segundo suas faixas de destilação. Turek *et al.* (1986) efetuaram a caracterização dos pseudocomponentes de duas maneiras. Primeiramente foi feita uma divisão de acordo com as faixas de ebulição, considerando-se que a alimentação era dessulfurizada antes de sofrer o processo de cracking. Em seguida as frações mais pesadas foram divididas em outras duas frações: uma aromática e outra saturada, o que gerou um modelo combinado de componentes de ebulição e tipos de estrutura.

Parnas e Allen (1988) propuseram um modelo que, além de calcular a concentração total de cada pseudocomponente, determina também parâmetros estatísticos, tais como número médio de carbonos em cada classe de compostos e variância em torno desta média. O material é dividido em dez pseudocomponentes de acordo com as suas classes químicas, o que inclui uma variedade de compostos alifáticos, olefinicos e aromáticos, que representam a maioria dos tipos de hidrocarbonetos presentes em um óleo pesado ou resíduo.

Alguns outros trabalhos desenvolvidos na área de hidrocrackeamento visam uma medida da quantidade de coque formado durante a reação, e por isso fazem uso de modelos mais simples onde as quantidades de pseudocomponentes e de possíveis caminhos reacionais considerados são menores. Neurock *et al.* (1989) separaram a fração de asfaltenos presentes em óleos com características semelhantes, porém com diferentes origens e realizaram o craqueamento apenas desta fração,

comparando as quantidades de maltenos, gases e coque geradas e determinando os parâmetros reacionais com relação a apenas estas quatro classes de pseudocomponentes. Pode-se, desta maneira, determinar a influência da origem do óleo na composição química de sua fração de asfaltenos. No modelo usado por Sanford (1993), tem-se o uso de apenas quatro classes, onde os produtos obtidos por craqueamento são separados em frações de gases, destilados e sólidos (coque), e as frações de coque geradas na presença e na ausência de hidrogênio são comparadas. Wiehe (1993) apresentou um modelo para o craqueamento de óleos pesados onde alimentação e produtos são divididos em materiais : voláteis, solúveis em heptano (maltenos), insolúveis em heptano (asfaltenos) e insolúveis em tolueno (coque). A partir deste modelo, ele propôs um mecanismo para a formação de coque envolvendo a separação de fases da fração de asfaltenos que se torna insolúvel no meio devido a diminuição da concentração de maltenos, seu solvente nesse meio.

Eccles (1993) apresentou um modelo para o hidrocessamento de resíduos em um reator de leito expandido onde a lei da ação das massas é usada para representar a cinética da reação. É proposta uma equação simples para estimar o fator de frequência ou pré-exponencial, que inclui a conversão de resíduos e as variáveis independentes do reator. Os efeitos das variações na taxa de adição e retirada de catalisador, bem como a relação entre a contribuição do volume catalítico e não catalítico do reator na conversão total de resíduos são analisados. Chenguang *et al.* (1994) analisaram o hidrocraqueamento de resíduo Gudao na presença de catalisador com molibdênio disperso na forma de fosfomolibdato de amônia, em autoclave a uma temperatura de 390-435°C e pressão parcial de hidrogênio de 7.0 MPa. O modelo cinético foi desenvolvido com respeito a oito frações, sendo elas, resíduo (480°C+), destilados (C₅-480°C), H₂S, metano, etano, propano, butanos e olefinas (C₂-C₄); e a matriz reacional gerada incluía dois conjuntos de reações de primeira ordem em série e/ou paralelo.

2.3.3 Hidrodemetalização e Desativação do Catalisador:

O hidroprocessamento de óleos pesados e resíduos emprega comumente catalisadores sólidos porosos onde o enxofre e os metais presentes no óleo são removidos em condições de elevada temperatura e pressão parcial de hidrogênio. Enquanto a remoção de enxofre (hidrodessulfurização) produz sulfeto de hidrogênio que não gera qualquer resíduo sobre o catalisador, a remoção de metais (hidrodemetalização) leva a deposição de sulfetos metálicos nos poros do catalisador. Este acúmulo de depósitos metálicos é irreversível e é provavelmente a maior causa da diminuição na atividade do catalisador após o período inicial de deposição de coque (Mosby e Khang, 1986).

Durante a demetalização, as moléculas de organometálicos presentes na alimentação difundem-se dentro das partículas do catalisador, reagem nos sítios ativos presentes na superfície destes e depositam-se na forma de coque e sulfetos metálicos. Esses depósitos, embora não possuam a mesma atividade dos sítios originais, também são catalisadores ativos de demetalização. Assim a reação prossegue levando a formação de mais depósitos sobre a superfície do catalisador, o que eventualmente poderá provocar a obstrução dos poros do catalisador (Newson, 1975).

Os catalisadores convencionais usados para a dessulfurização contêm uma concentração relativamente alta de metais tais como cobalto e molibdênio (3% CoO e 14% MoO₃). O suporte do catalisador é usualmente uma alumina com grande área superficial, em torno de 200 a 300 m²/g, e pequenos tamanhos de poros, da ordem de 80-120 Å. Os catalisadores de demetalização de resíduos, por outro lado, possuem uma concentração mínima de metais ativos, podendo mesmo conter apenas um metal ativo como molibdênio por exemplo. O diâmetro dos poros é grande e a sua área superficial é relativamente baixa, 150 m²/g. O diâmetro dos mesoporos varia em torno de 180-250 Å, enquanto o diâmetro dos macroporos pode ser maior que 1000 Å (Beaton, 1991).

A concentração de metais ativos suportados no catalisador afeta a atividade de demetalização. Um catalisador com alta atividade inicial desativa rapidamente; em contraste, um catalisador com uma concentração de metais ativos menor possui uma atividade inicial mais moderada, entretanto sua taxa de desativação é menor. Uma justificativa para esse comportamento é que a reação no catalisador mais ativo é mais fortemente controlada pela difusão. A taxa de demetalização nesse caso é tão rápida que os metais se depositam predominantemente nos poros próximos a superfície externa das partículas, cobrindo os sítios ativos originais e obstruindo a entrada dos poros, resultando na desativação do catalisador. A reação sobre catalisadores com menor atividade é controlada pela taxa, e por isso os metais se depositam mais uniformemente através da superfície do catalisador, o que leva a uma desativação mais lenta. Entretanto, a medida que os poros vão sendo preenchidos por depósitos metálicos e coque, os catalisadores com baixa atividade também começam a sofrer problemas de difusão nos poros, e a taxa de desativação aumenta (Pereira e Beeckman, 1989; Pereira, 1990).

A distribuição de tamanhos das moléculas de organometálicos presentes nos óleos pesados varia de 2,5 a 15 nm, sendo que a maioria está na faixa de 5 nm. Portanto, o hidrotratamento deste material é grandemente influenciado por limitações de difusão intrapartícula, já que a dimensão das moléculas é comparável a dos poros do catalisador. Isto irá resultar em uma diminuição da taxa de difusão ou na difusividade efetiva quando a razão entre o diâmetro das moléculas e o diâmetro dos poros aumenta. Este fenômeno é chamado de difusão restringida, impedida ou configuracional e é geralmente atribuído a exclusão estérica na entrada dos poros e ao efeito das paredes dentro dos poros.

Existem vários modelos gerais de desativação que incluem tanto a questão da transferência de massa quanto o envenenamento devido a reação. Newson (1975) considera a desativação do catalisador de hidrodesulfurização usando na modelagem o mecanismo de desativação por obstrução dos poros devido aos efeitos da deposição de coque. Uma

distribuição de tamanho de poros simples é utilizada com o intuito de demonstrar a sua influência no tempo de vida do catalisador. Ele propôs também que a diminuição da porosidade do catalisador se processa em três etapas, sendo a primeira uma rápida deposição inicial de coque e as seguintes uma deposição lenta de coque ao longo do tempo, acompanhada pelo entupimento dos poros pelos sulfetos metálicos.

Rajagopalan e Luss (1979) desenvolveram uma relação algébrica simples para prever o tamanho de poro mais adequado para se ter uma atividade inicial e um tempo de vida do catalisador ótimos. Além disso, eles estudaram também a influência da distribuição de tamanhos dos poros e da geometria das partículas do catalisador na sua atividade. A reação de demetalização foi assumida como isotérmica e de primeira ordem. Apenas o período seguinte à formação inicial de coque foi considerada e a taxa de reação intrínseca por unidade de área foi tomada como constante. A difusividade efetiva dos reagentes nos poros foi representada como uma função da difusividade destes no óleo e da razão entre o seu raio médio e o raio médio dos poros.

Tamm *et al.* (1981) apresentaram resultados obtidos em planta piloto onde o perfil de depósitos em catalisadores usados foi medido por microsonda eletrônica. O efeito da posição no reator, do tempo de processamento e de algumas variáveis de operação neste perfil são determinados. Um fator de efetividade do catalisador, razão entre a taxa atual de reação pela que se teria sem restrições difusionais, foi definido e relacionado com o módulo de Thiele. A reação foi considerada como isotérmica de primeira ordem e a difusividade efetiva foi tomada como proporcional à difusividade no meio, à porosidade do catalisador e à sua tortuosidade. Um catalisador cilíndrico com distribuição unimodal de microporos foi utilizado.

Shimura *et al.* (1986) mediram a difusividade de moléculas de asfaltenos em vários catalisadores de hidrotratamento pelo uso de cromatografia líquido-sólido. O efeito de variações na razão entre o diâmetro das moléculas e o diâmetro dos poros no coeficiente de difusão

efetivo também foi investigado. A partir destes resultados, eles obtiveram uma relação quantitativa entre a estrutura dos poros do catalisador e a taxa de reação de craqueamento das moléculas de asfaltenos e de demetalização. A distribuição de tamanho de poros foi considerada como arbitrária e assumida como sendo representada por uma série de cilindros paralelos com raios de diferentes tamanhos. Já a porosidade foi tida como uniforme dentro do catalisador.

Pereira e Beeckman (1989) e Pereira (1990) propuseram um modelo matemático incluindo a difusão das moléculas de organometálicos, tanto através dos microporos como através dos macroporos existentes no interior do catalisador. O modelo relaciona as propriedades da alimentação e do catalisador com o fator de efetividade da partícula e com a taxa global de reação, sendo que a taxa de reação intrínseca é tomada como sendo de pseudo-primeira-ordem com relação a concentração de metais. O catalisador é assumido como sendo bimodal, estando os macroporos distribuídos aleatoriamente através da partícula e os microporos ramificando-se a partir destes.

2.4 Hidrodinâmica:

Em um reator de leito fluidizado trifásico de fluxo concorrente ascendente, mais conhecido como leito expandido ou leito em ebulição, as partículas de catalisadores são mantidas suspensas principalmente pela ação do líquido, sendo que a fase gasosa flui concorrentemente na forma de bolhas discretas. Diferentemente de uma coluna borbulhada, no leito fluidizado pode-se usar um tamanho de partículas relativamente grande, maior que 200 μm , o que o torna conveniente para a operação contínua, pois a separação do catalisador é facilitada pelo seu tamanho. Um design em que as partículas são mantidas fluidizadas através de uma recirculação interna de líquido é muito usado industrialmente. Esse reciclo é feito por meio de uma bomba e permite o uso de uma velocidade de alimentação de líquido menor que o necessário para fluidizar as partículas. Isto é

usualmente utilizado na fluidização de partículas grandes de catalisador, onde uma fluidização normal, sem reciclo, levaria a uma baixa conversão devido à alta velocidade de líquido (Ramachandran e Chaudhari, 1983).

2.4.1 Classificação:

A classificação de sistemas gás-líquido-sólido é feita através da análise das diferenças entre os seus comportamentos hidrodinâmicos, sendo esse comportamento caracterizado pelo tipo de operação, direção relativa entre os fluxos e pela continuidade das fases.

O estado de movimento das partículas pode ser dividido em três regimes básicos de operação: leito fixo, leito expandido e regime de transporte. O regime de escoamento em leito fixo existe quando a força de arraste induzida sobre as partículas, pelo fluxo da mistura gás-líquido, é menor que o peso efetivo destas no sistema. Quando, por um aumento na velocidade de gás e/ou líquido, a força de arraste se iguala ao peso efetivo das partículas, o leito está no estado de mínima fluidização, o que marca o início do escoamento em leito expandido.

Continuando-se o aumento na velocidade de gás e/ou líquido para acima da velocidade de mínima fluidização (U_{mf}), o leito continuará em regime expandido até que a velocidade de gás ou líquido, dependendo de quem seja a fase contínua, se iguale a velocidade terminal da partícula (U_t); a uma velocidade acima desta tem-se o regime de transporte.

Para um fluxo ascendente concorrente de gás e líquido, com o líquido como fase contínua, o leito fluidizado e a coluna de lama borbulhante são os sistemas trifásicos mais extensivamente estudados. A faixa de leito fluidizado trifásico está restrita ao regime de escoamento em leito expandido, enquanto que a coluna de lama borbulhante é usada também em regime de transporte (leito de arraste).

2.4.2 Leito Fluidizado Trifásico:

O comportamento hidrodinâmico de um leito fluidizado trifásico, é definido por uma complexa interação entre as suas fases individuais, sendo que a mais importante ocorre entre as bolhas que estão se formando e a mistura líquido-sólido. Três regimes distintos são identificados acima do distribuidor gás-líquido: região do distribuidor, região de leito fluidizado, e uma região bifásica quase sem catalisador.

A região do distribuidor refere-se àquela que está imediatamente acima do distribuidor gás-líquido, onde pode ocorrer a formação de jorros de gás. O comportamento hidrodinâmico nessa região é fortemente influenciado pelo tipo de distribuidor e pelas propriedades da mistura líquido-sólido. A região de leito fluidizado propriamente dita inclui a maior porção do leito, e o seu comportamento varia grandemente com as condições de operação. Entretanto, para uma dada condição de operação, as variações axiais nas propriedades de transporte são mínimas. A região bifásica contém apenas partículas oriundas da região de leito fluidizado, sendo os limites entre essas duas regiões bem mais visíveis para sistemas com partículas grandes e/ou densas que para as pequenas e/ou leves.

Três regimes de escoamento podem ser identificados com base no comportamento das bolhas em um leito fluidizado trifásico: regime coalescente, regime disperso, e regime “slug”. No primeiro as bolhas tendem a coalescer, aumentando o seu tamanho, e subir pelo centro do reator com grande velocidade agitando violentamente o leito. Este regime predomina a baixas velocidades de líquido e altas velocidades de gás. No regime de bolhas dispersas não ocorre coalescência, sendo as bolhas uniformes e de pequenos tamanhos. Isto ocorre com altas velocidades de líquido e velocidades de gás pequenas ou intermediárias. Em colunas de pequenos diâmetros ($D_c < 15\text{cm}$) e altas velocidades de gás, as bolhas podem facilmente torna-se do tamanho do diâmetro da coluna, criando bolhas que podem ocupar quase toda a sua seção transversal, o que

caracteriza o regime “slug”. Em colunas com diâmetro maior não ocorre esse fenômeno (Fan, 1989).

O regime de escoamento também é afetado pela pressão do sistema e pela presença de agentes surfactantes. A altas pressões ou na presença de surfactantes, o tamanho das bolhas torna-se muito pequeno, podendo chegar a 1,0 mm, o que leva a uma operação em regime de bolhas dispersas (Fan, 1989).

2.4.3 Estimativa dos Parâmetros hidrodinâmicos

A velocidade terminal das partículas de catalisador foi determinada usando-se a correlação de Jean e Fan (1987), que é apresentada abaixo:

$$\frac{U_{tg,1}}{U_{t1}} = 1 - 0.518 Fr_g^{0.31} \left(\frac{\rho_s - \rho_l}{\rho_l} \right)^{-0.509} \quad (2.1)$$

onde: $U_{tg,1}$: velocidade terminal do sistema trifásico

U_{t1} : velocidade terminal do sistema bifásico (líquido-sólido)

Regime de Stokes:

$$U_{t1} = \frac{g d_p^2 (\rho_s - \rho_l)}{18 \mu_l} \quad \text{para } Re_p < 0.4 \quad (2.2)$$

Regime intermediário:

$$U_{t1} = \left\{ \frac{[0.0178 g^2 (\rho_s - \rho_l)]^2}{\rho_l \mu_l} \right\}^{1/3} d_p \quad \text{para } 0.4 < Re_p < 500 \quad (2.3)$$

Regime de Newton:

$$U_{t1} = \left[3.1 g d_p (\rho_s - \rho_l) \right]^{1/2} \quad \text{para } 500 < Re_p < 200.000 \quad (2.4)$$

$$Re_p = \frac{d_p \rho_l U_{t1}}{\mu_l} \quad (2.5)$$

$$Fr_g = \frac{U_g^2}{g d_p} \quad (2.6)$$

A velocidade de mínima fluidização do sistema foi dada pela correlação de Begovich e Watson (1978):

$$U_{mf}^* = \frac{0.729 d_p^{1.82} [\rho_l (\rho_s - \rho_l)]^{0.94}}{\rho_l \mu_l} \quad (2.7)$$

$$Re_{mf}^* = \frac{U_{mf}^* d_p \rho_l}{\mu_l} \quad (2.8)$$

Se Re_{mf}^* for menor que 10 então $U_{mf} = U_{mf}^*$; caso Re_{mf}^* for maior que 10 e menor que 200 nós teremos:

$$U_{mf} = U_{mf}^* [-0.182786 \log(Re_{mf}^*) + 1.39139] \quad (2.9)$$

e se Re_{mf}^* for maior que 200 nós teremos então que:

$$U_{mf} = U_{mf}^* (1.04464 \cdot 10^{-6} Re_{mf}^* - 0.000988988 Re_{mf}^* + 0.584) \quad (2.10)$$

Para o sistema trifásico teremos então:

$$U_{mf} = U_{mf1} (1 - U_g^{0.436} \mu_l^{0.227} d_p^{0.598} (\rho_s - \rho_l)^{-0.305}) \quad (2.11)$$

onde:

U_{mf1} : velocidade de mínima fluidização para o sistema líquido/sólido

U_{mf} : velocidade de mínima fluidização para o sistema trifásico.

A porosidade do leito foi determinada usando-se a correlação de Jean e Fan (1986):

$$\varepsilon = \left(\frac{U_l^*}{U_{t1}} \right)^{1/N} \quad (2.12)$$

$$U_l^* = u_l \left(\frac{U_{mf}}{U_{mf0}} \right)^Y \quad (2.13)$$

$$Y = -0.0869 \left\{ \left(\frac{d_p}{dT} \right) \left[\frac{\rho_s}{(\rho_s - \rho_l)} \right]^3 \right\}^{-0.896} \quad (2.14)$$

onde:

$$u_i \frac{Q_i}{A} \quad (2.15)$$

$$\frac{U_{mf}}{U_{mf0}} = 1 - 673 u_g^{0.327} \mu_l^{0.227} dp^{0.213} (\rho_s - \rho_l)^{-0.423} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \text{para } Re_p < 0.2 & \quad N = 4.65 + 20 \frac{dp}{dT} \\ \text{para } 0.2 < Re_p < 1.0 & \quad N = \left(4.4 + 18 \frac{dp}{dT} \right) Re_p^{-0.03} \\ \text{para } 10 < Re_p < 200 & \quad N = \left(4.4 + 18 \frac{dp}{dT} \right) Re_p^{-0.1} \\ \text{para } 200 < Re_p < 500 & \quad N = 4.4 Re_p^{-0.1} \\ \text{para } Re_p > 500 & \quad N = 2.4 \end{aligned} \quad (2.17)$$

A altura do leito expandido foi determinada pelo uso da definição de holdup de sólido (Fan, 1989)

$$\varepsilon_s = 1 - \varepsilon = \frac{W_s}{\rho_s A H} \quad (2.18)$$

onde :

ε_s = Holdup de sólido

ε = Porosidade do leito

W_s = Massa total de catalisador (g)

A = Área da secção transversal da coluna (cm²)

H = Altura do leito expandido (cm)

teremos então

$$H = \frac{W_s}{\rho_s A (1 - \varepsilon)} \quad (2.19)$$

CAPÍTULO 3

Modelos Reacionais

Neste capítulo são apresentadas as principais reações químicas envolvidas no hidrocessamento de óleos pesados e resíduos de destilação, bem como o desenvolvimento das equações da taxa destas. As duas reações consideradas foram o hidrocraqueamento térmico e a hidrodemetalização, pelo fato da primeira ser inerente ao processo e a segunda ter por objetivo a retirada dos principais contaminantes presentes na alimentação processada, os metais. Em seguida, apresenta-se os principais parâmetros do sistema catalítico que afetam a taxa global da reação de hidrodemetalização.

3.1 Hidrocraqueamento Térmico

O hidrocraqueamento térmico é a decomposição de moléculas orgânicas a altas temperatura ($>350^{\circ}\text{C}$), via mecanismo de radical livre. Os caminhos reacionais seguidos pelos radicais livres são complexos, sendo a distribuição de produtos determinada pela sequência de reações mais favoráveis termodinamicamente.

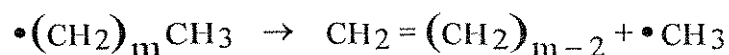
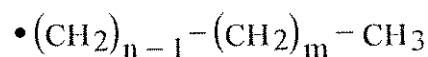
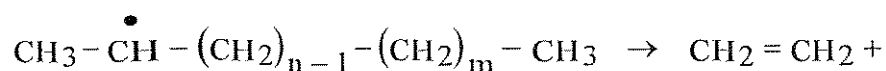
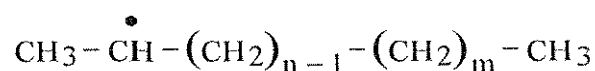
As reações com radicais livres envolvem três etapas principais: etapa de iniciação, etapa de propagação, e etapa de finalização. A etapa inicial é a de formação dos radicais livres, que consistem de átomos ou grupos de átomos que possuem um elétron não emparelhado, oriundos da quebra de ligações carbono-carbono das moléculas de hidrocarbonetos. Na etapa de propagação, os radicais livres reagem entre si formando hidrocarbonetos e outros radicais livres, podendo ocorrer também a reação entre um radical livre e uma molécula de hidrocarboneto, gerando outra molécula de hidrocarboneto e um novo radical livre. Outra possibilidade é a de os radicais livres sofrerem um rearranjo interno

gerando um composto estável e um outro radical (beta-cisão). A etapa terminal ocorre quando dois radicais livres reagem formando uma molécula estável. Exemplos destas reações são apresentados abaixo (Fan, 1989).

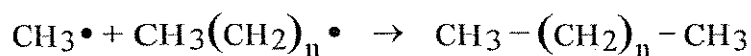
- Iniciação:



- Propagação:



- Terminal



3.1.1 Equações da Taxa:

A descrição da cinética de hidrocrackeamento de óleos pesados e resíduos é muito complicada devido a presença de um grande número de moléculas diferentes. Entretanto, obter a cinética individual de cada espécie presente em uma mistura complexa não é viável. Na prática é necessário agrupar muitas espécies individuais em pseudoespécies ou pseudocomponentes, e então desenvolver bases cinéticas em um esquema de reação simplificado. Isto é muito usado na indústria petroquímica para agrupar um grande número de espécies de moléculas, dependendo de suas características químicas ou propriedades físicas.

Um grande problema no estudo de misturas complexas é como agrupar muitos componentes de modo que a cinética dos grupos obtidos represente adequadamente o sistema considerado. A priori, não existe um método para definir a formação dos grupos em um sistema complexo; de uma maneira prática muitos sistemas industriais são forçados a agrupar aquelas espécies que podem ser facilmente identificadas e usadas. Existe também uma forte tendência a agrupar as espécies em termos daquelas que serão os produtos finais do processo. Outra importante consideração é que os grupos possam ser caracterizados através do uso de relações acuradas entre propriedades facilmente acessíveis do efluente e variáveis operacionais. Quando uma certa propriedade é usada para agrupar espécies na forma de pseudocomponentes, a segurança do modelo matemático derivado depende da correlação entre essa propriedade e a cinética dos componentes individuais (Hoilkyu, 1989).

Sendo assim, foi usado a metodologia proposta por Mosby na definição do modelo cinético, usando-se como propriedade principal para a definição dos pseudocomponentes a faixa de destilação das espécies consideradas. Para prever mais eficientemente os rendimentos e o grau de conversão do processo, dividiu-se a alimentação em alguns pseudocomponentes que são modelados como espécies químicas simples e com uma taxa de reação de primeira ordem. O primeiro pseudocomponente considerado foi chamado de “resíduo difícil de remover” ou simplesmente “resíduo hard”, que representa a fração de asfaltenos e resinas presentes na alimentação e possuem uma constante de reação pequena; o seguinte foi chamado de “resíduo fácil de remover” ou “resíduo easy”, representando a fração de óleos e possuindo uma constante de reação bem maior. Ambos possuem faixa de ebulição acima de 573°C (1000 °F) e estão normalmente distribuídos nos resíduos de vácuo numa percentagem em torno de 80% de hard e 20% de easy (Beaton e Bertolacini, 1991). Outro pseudocomponente considerado na alimentação foi o “gasóleo de alimentação”, representando os

componentes com faixa de ebulição abaixo de 573°C presentes na alimentação.

Os produtos gerados pela reação de craqueamento térmico foram agrupados em quatro pseudocomponentes, também caracterizados pela faixa de destilação: gásóleo produto (379,2 - 573°C ou 650 - 1000°F), destilados ou diesel (218 - 379,2°C ou 360 - 650°F), nafta (C_5+ - 218°C ou C_5+ - 360°F) e gases (C_1 - C_4). A divisão do gásóleo em alimentação e produto se deve a diferenças químicas entre os dois pseudocomponentes, o que se reflete em valores diferentes para suas taxas de reação (Mosby *et. al.*, 1986). A matriz reacional do modelo está representada na Figura 3.1, sendo que os valores das constantes da taxa apresentados no esquema são baseados na reação de resíduo hard gerando gásóleo, que foi tomada como reação base (1,00).

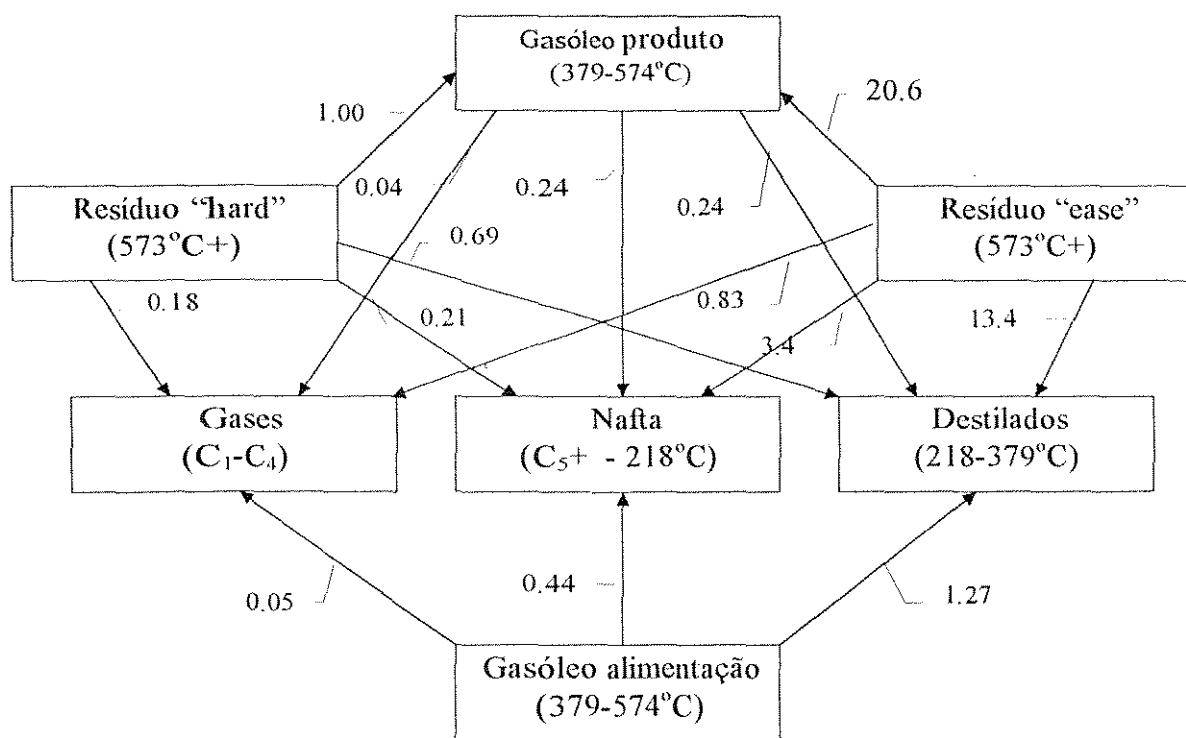


Figura 3. 1: Esquema reacional para o hidrocraqueamento térmico de resíduos.

A determinação das propriedades físicas do óleo de alimentação e dos pseudocomponentes gerados foi feita usando-se o simulador comercial

HYSIM, tendo este se mostrado adequado pela facilidade no uso, pequena quantidade de informações necessárias (curva de destilação e densidade padrão), vasto banco de dados e confiabilidade dos métodos desenvolvidos pelo API (American Petroleum Institute), além do fato deste ser largamente utilizado pelas indústrias de refino e processamento de petróleo. Outra opção para a caracterização do óleo seria o uso direto das correlações do API juntamente com uma equação de estado. Entretanto esta abordagem possui o inconveniente da dificuldade na escolha do método que melhor se aplica às frações consideradas, além do que, devido à pouca informação a respeito das propriedades das frações nas condições de operação, não seria possível uma validação dos resultados obtidos. A maneira mais indicada para obtenção das informações necessárias a uma boa aplicabilidade do modelo seria a realização de ensaios experimentais visando a obtenção de correlações, para os cálculos de propriedades, mais específicas e menos sujeitas a erros. Entretanto, essa operação é dificultada pelas severas condições de operação, altas pressões e temperaturas.

Alguns pontos importantes devem ser observados como conseqüências do esquema de representação da alimentação acima descrito. Em primeiro lugar, o uso de dois grupos, com faixas de ebulição acima de 573°C e diferentes taxas de reação, tem por objetivo representar a cinética global não linear para a conversão deste material. Outro ponto importante é que tanto o gasóleo originalmente presente na alimentação, quanto o gerado a partir dos pseudocomponentes mais pesados, sofrem reações secundárias, craqueando em produtos mais leves. Outras considerações importantes podem ser feitas. Primeiramente, as reações térmicas foram tomadas como sendo irreversíveis, pois os fragmentos de moléculas craqueadas são saturados imediatamente com hidrogênio, sendo a presença deste necessária para prevenir reações de polimerização, embora o grau de conversão da reação de hidrocraqueamento independa da sua pressão parcial. Segundo, os rendimentos relativos em termos de nafta, destilados e gasóleo não são função do tipo de alimentação

gasóleo não são função do tipo de alimentação processada. Ou seja, a formação dos produtos será função apenas das frações mássicas de pseudocomponentes originalmente presentes no óleo. Por fim, como a conversão de resíduos é térmica, não sendo significativamente afetada pela atividade do catalisador, ela pode ser considerada separadamente das reações catalíticas, como a hidrodemetalização, que ocorrem durante o processo.

A Figura 3.2, obtida de Mosby (1986), apresenta a variação da fração mássica dos pseudocomponentes considerados no modelo com a temperatura. A partir dos dados obtidos neste, e tomando-se o sistema de reatores apresentados no artigo como três CSTRs em série, determinou-se a constante de reação para o hidrocraqueamento térmico da fração de resíduo hard gerando gasóleo pesado, e assim explicitou-se as taxas apresentadas na matriz reacional da Figura 3.1.

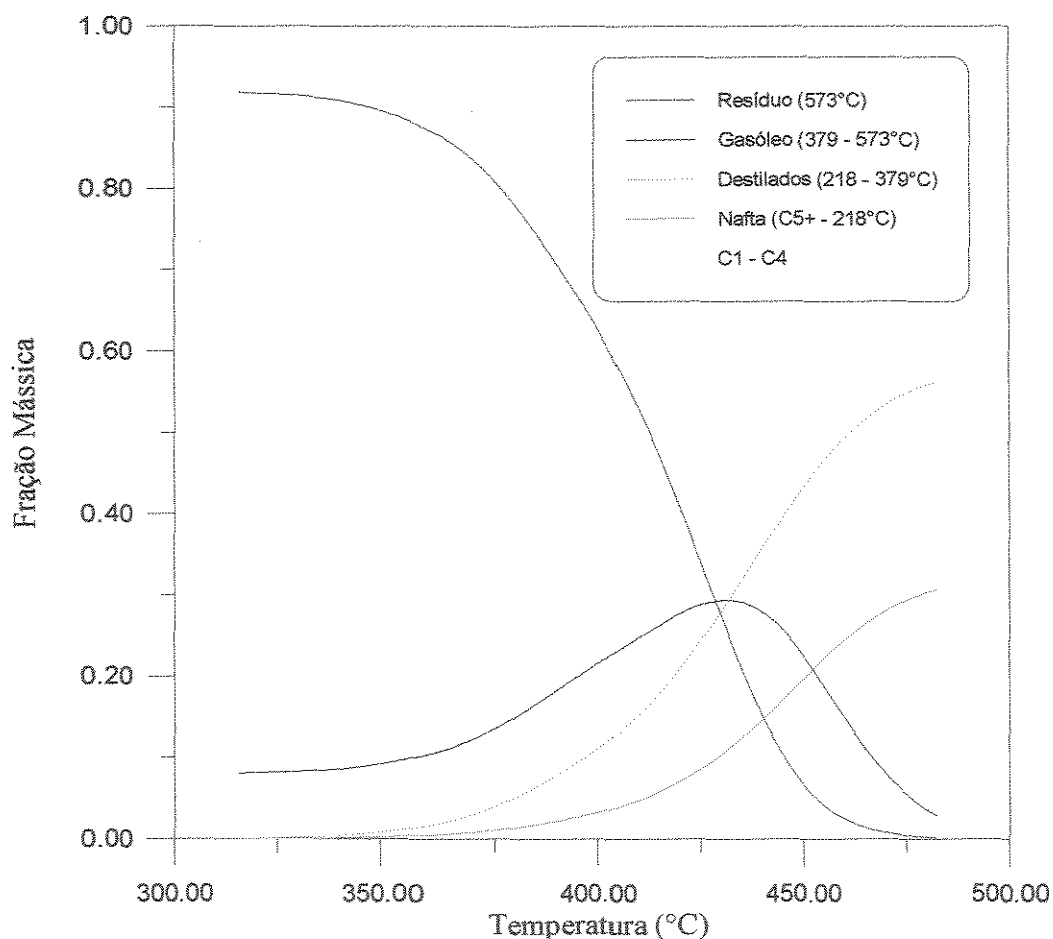


Figura 3.2: Distribuição de produtos em função da temperatura.

Para cada reator CSTR tem-se, em regime permanente, a seguinte equação para o balanço de massa de cada reagente:

$$QC_i - QC_{i,0} = r_i V, \quad (3.1)$$

onde C_i é expresso em unidade de massa por volume e r_i em massa por volume por tempo. Dividindo-se a equação 3.1 pelo volume do reator e definindo-se uma nova variável, τ , obtém-se:

$$\tau = \frac{V}{Q}, \quad (3.2)$$

$$C_i - C_{i,0} = r_i \tau$$

que após rearranjando fornece:

$$k^* = k\tau$$

$$C_i - C_{i,0} = r_i^*, \quad (3.3)$$

$$r_i^* = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^{Npc} \beta_{j,i} k^* C_j - \alpha_i k^* C_i$$

onde o somatório representa as diversas reações que envolvem cada pseudocomponente presente no óleo, os índices “i” e “j” os pseudocomponentes, “k” a constante da taxa de conversão de resíduo hard em gasóleo, Npc o número de pseudocomponentes considerados no modelo e α_i e $\beta_{j,i}$ são os coeficientes apresentados na figura 3.1. Quando estes coeficientes são multiplicados pela constante da taxa de formação de gasóleo, k^* , obtém-se respectivamente as taxas de consumo de “i”, e a de formação de “i” a partir de “j”.

Tem-se então o seguinte balanço de massa para o primeiro reator:

$$C_{i,1} - C_{i,0} = \sum \beta_{j,i} k^* C_{j,1} - \alpha_i k^* C_{i,1}$$

$$C_{i,1} = \frac{\sum \beta_{j,i} k^* C_{j,1} + C_{i,0}}{(1 + \alpha_i k^*)}, \quad (3.4)$$

para o segundo reator:

$$C_{i,2} - C_{i,1} = \sum \beta_{j,i} k^* C_{j,2} - \alpha_i k^* C_{i,2}$$

$$C_{i,2} = \frac{\sum \beta_{j,i} k^* C_{j,2} + C_{i,1}}{(1 + \alpha_i k^*)}, \quad (3.5)$$

, e para o terceiro reator:

$$C_{i,3} - C_{i,2} = \sum \beta_{j,i} k^* C_{j,3} - \alpha_i k^* C_{i,3}$$

$$C_{i,3} = \frac{\sum \beta_{j,i} k^* C_{j,3} + C_{i,2}}{(1 + \alpha_i k^*)} \quad (3.6)$$

Com o uso dos valores das frações mássicas iniciais dos reagentes e dos valores finais na saída do terceiro reator, obtidos a partir do trabalho de Mosby (1986) com o uso da Figura 3.2, e considerando-se que a constante da reação “k” segue a lei de Arrhenius, $k = k^0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$, ajusta-se, com o uso do método de Marquardt (Marquardt, 1963), os valores de “k” e “E” para o sistema considerado. A velocidade espacial do sistema foi determinada tomando-se o valor da vazão como 60.000 B/d (Mosby, 1991) e volume dos reatores como 352 m³ (Beaton, 1991). Ambos os trabalhos referem-se à mesma unidade industrial. Os valores obtidos para o fator pré-exponencial (k⁰) e para energia de ativação (E), foram respectivamente, $2.2254 \times 10^{17} \text{ h}^{-1}$ e $1.0440 \times 10^5 \text{ Btu/lbmol}$ ($4.9942 \times 10^7 \text{ kJ/kg}$).

3.2 Hidrodemetalização:

O conceito químico básico do processo de hidrodemetalização é a remoção seletiva do heteroátomo, neste caso o metal, presente na molécula orgânica, com uma conversão mínima do restante do óleo. A remoção de vanádio e níquel, principais contaminantes metálicos presentes nos óleos pesados e resíduos de destilação, pode ocorrer através da coordenação desses metais com enxofre (Dautzernberg e de Deken, 1985), ou através de uma combinação entre hidrogenação e quebras nas moléculas cíclicas (Ware e Wei, 1985a,b).

3.2.1 Equação da Taxa:

O modelo matemático considerado para a hidrodemetalização descreve o comportamento tanto de catalisadores monomodais como bimodais, sendo assumido que os macroporos, quando presentes no sistema, são formados pelos vazios presentes entre os grãos, que possuem apenas microporos, e estão aleatoriamente distribuídos através do catalisador, sendo seu comprimento (l_m) proporcional ao raio das partículas. Os microporos ramificam-se a partir destes e possuem o comprimento (l_m) da mesma ordem do tamanho dos grãos. Assim as moléculas de organometálicos podem acessar os microporos através dos macroporos, mesmo após os microporos presentes na superfície do catalisador estarem obstruídos. Um esquema representativo da estrutura dos poros é apresentado abaixo na Figura 3.3.

O perfil dos depósitos de metais no interior das partículas fornece uma impressão dos processos difusionais e reacionais que ocorrem no interior do catalisador, podendo ser usado como informação na determinação do mecanismo da reação. Catalisadores contendo apenas microporos, quando usados no hidrotratamento de alimentações que contenham altos teores de metais, podem desativar rapidamente devido a obstrução dos poros. Assim, para o processamento deste tipo de carga, os catalisadores devem conter uma estrutura bimodal de poros, possuindo tanto microporos quanto macroporos.

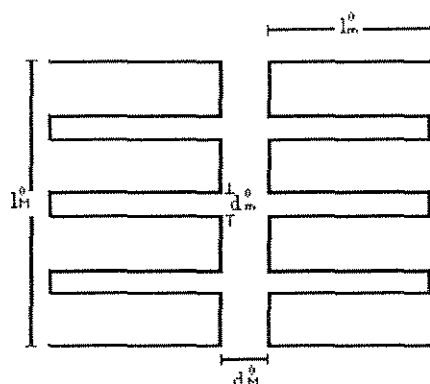


figura 3.3: Esquema de representativo da estrutura de poros do catalisador.

A taxa global de deposição dos metais é tomada como sendo de primeira ordem com relação a concentração total de metais presentes (Pereira, 1990a). Como a pressão parcial de hidrogênio no sistema é muito elevada, o seu valor permanece constante ao longo do reator podendo assim ser incluído na constante da taxa de reação. Considera-se então a reação como sendo de pseudo-primeira-ordem, como mostrado a seguir.

- Taxa de adsorção para o H_2 : $r_{ad} = k_{ad} \theta_v P_{H_2}$ (3.7)

- Taxa de desorção para o H_2 : $r_{des} = k_{des} (1 - \theta_v)$ (3.8)

- Taxa de reação: $r = k_r P_{H_2} \theta_v c$ (3.9)

- Etapa limitante \rightarrow Reação

- Adsorção e desorção estão em equilíbrio

Com o uso das observações expostas acima tem-se:

$$r_a = r_d \Rightarrow k_{ad} \theta_v P_{H_2} = k_{des} (1 - \theta_v) \Rightarrow \theta_v = \frac{k_{des}}{k_{des} + k_{ad} P_{H_2}} \quad (3.10)$$

$$r = k_r \frac{k_{des} P_{H_2}}{k_{des} + k_{ad} P_{H_2}} c \quad (3.11)$$

Para $P_{H_2} \rightarrow +\infty$, tem-se:

$$r = \frac{k_{des}}{k_{ad}} k_r c \Rightarrow r = k c \quad (3.12)$$

O efeito do aumento na pressão parcial de sulfeto de hidrogênio ao longo do reator sobre a reação de demetalização foi assumido como negligenciável, e por isso, não considerado (Pereira e Beackmam, 1989). A constante da taxa para a deposição de metais é dada por:

$$k = (1 - \theta_{dep}) k_r + k_d \theta_{dep} \quad , \quad \text{para} \quad 0 \leq \theta \leq 1 \quad , \quad (3.13)$$

onde k é a constante global da taxa intrínseca de demetalização, k_r é a constante da taxa para o catalisador fresco ou novo, k_d é a constante da taxa para os sítios cobertos por sulfetos metálico, e θ_{dep} é a fração local da superfície do catalisador coberta pelos depósitos metálicos, sendo definido como a razão entre o peso de depósitos local por unidade de área superficial de catalisador no tempo (w), e o peso de depósitos por

unidade de área da monocamada (w_s). Para $w \geq w_s$, θ é tomado como sendo 1, e apenas sítios com depósitos metálicos estão presentes, sendo esta a condição analisada no modelo, e o valor de “k” obtido de Pereira *et al.*(1990) como sendo igual a: $k = 158 \times 10^{-9} \text{ cm/s} \exp\left(\frac{-48.0 \text{ kcal/mol}}{RT}\right)$, já expresso de tal forma que “c” seja expresso em termos de massa de metal (e não moles de organometálicos).

A estrutura inicial dos poros do catalisador é definida pela macroporosidade (ε_M^0), microporosidade (ε_m^0), raio médio dos macroporos(r_M^0) e raio médio dos microporos (r_m^0), sendo a porosidade definida como o volume de poros por volume de partícula. A caracterização dos poros através de propriedades médias representa uma simplificação do sistema real presente nos catalisadores que apresentam não um tamanho único de poros, mas sim uma distribuição de tamanhos. O coeficiente local de difusividade efetiva(D_e) é proporcional às macroporosidade(ε_M) e microporosidades (ε_m) locais, e definido como:

$$D_e = \frac{D_{\text{mol}}}{\tau} \left\{ \varepsilon_M \left[1 - (r_{\text{mol}}/r_M) \right]^4 + \varepsilon_m \left[1 - (r_{\text{mol}}/r_m) \right]^4 \right\} \quad (3.14)$$

onde D_{mol} é o coeficiente de difusividade da molécula de organometálico no meio líquido, r_{mol} é raio médio das moléculas de organometálico, r_i é valor local do raio do poro, e τ é a tortuosidade. Para poros cilíndricos, as macro e microporosidades são dadas por:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^0 \left(r_i / r_i^0 \right)^2 \quad i = m, M \quad (3.15)$$

A taxa local de reação por unidade de volume de catalisador depende da área superficial local ativa para reação e da taxa intrínseca de demetalização:

$$\mathcal{R} = 2 \left\{ \frac{\varepsilon_M}{r_M} + \frac{\varepsilon_m}{r_m} \right\} g(c) \quad (3.16)$$

$$g(c) = kc$$

onde $g(c)$ é a taxa de demetalização intrínseca por unidade área superficial do catalisador e “c” é, por definição, a concentração molar dos

organometálicos. Entretanto, o “k” foi definido de tal forma que “c” é dada em concentração mássica de metal e não em termos de organometálicos.

Como o tempo característico da taxa nos processos de demetalização (tempo de residência do óleo) é muito menor que o associado com a variação na forma dos poros (tempo de utilização do catalisador) uma aproximação para pseudo-estado-estacionário foi usada para descrever a reação. Sendo assim, a equação de balanço de massa isotérmico para a molécula de organometálico na partícula de catalisador é:

$$\frac{d}{dx} \left[D_c \frac{dc}{dx} \right] = \mathfrak{R} \quad , \quad x \in (0, L) \quad , \quad (3.17a)$$

com as seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{dc(0)}{dx} &= 0 \quad , \\ c(L) &= c_0 \end{aligned} \quad (3.17b)$$

onde c_0 é a concentração das moléculas de organometálicos na superfície do catalisador, já expressa na forma de concentração mássica de metal, e “L” é o comprimento do caminho difusional, definido como a razão entre o volume da partícula e sua área superficial externa.

A taxa de deposição de metal é dada por:

$$\frac{dr_i}{dt} = - \frac{g(c)}{\rho_d} \quad , \quad i = m, M \quad , \quad (3.18a)$$

com a seguinte condição inicial:

$$r_i(0) = r_i^0 \quad , \quad i = m, M \quad , \quad (3.18b)$$

onde ρ_d é a densidade dos depósitos. A deposição de coque é assumida como ocorrendo paralelamente com o metal, e não é considerada explicitamente no modelo. Assim, ρ_d é ajustado de modo a agrupar os depósitos de coque e sulfeto metálico.

Algumas considerações foram feitas na solução do modelo acima proposto. Inicialmente, os microporos são usualmente muito menores que os macroporos; r_m^0 geralmente varia de 50 a 200 Å, enquanto que o r_M^0 é

maior que 1000 Å. Assim, r_M não varia consideravelmente quando comparado a r_M^0 durante o tempo de operação, ou seja, $r_M/r_M^0 \approx 1$ mesmo quando $r_m \rightarrow 0$. Outra consideração é que como a área superficial dos macroporos é muito menor que a dos microporos, o termo na equação da taxa que representa a deposição de metais devido aos macroporos pode ser ignorado, isto é $\left(\frac{\varepsilon_M}{r_M}\right) \ll \left(\frac{\varepsilon_m}{r_m}\right)$.

3.2.2 Adimensionalização do Modelo:

Definição das variáveis adimensionais:

$$u = \frac{c}{c_0}, \quad \xi = \frac{x}{L}, \quad a = \frac{\varepsilon_M^0}{\varepsilon_m^0}, \quad b = \frac{r_{mol}}{r_m^0}, \quad f = \frac{r_m}{r_m^0} \quad (3.19a)$$

$$p = (1-b)^4, \quad h(u) = \frac{g(c)}{g(c_0)} \quad (3.19b)$$

$$\theta = \frac{g(c_0)t}{r_m^0 \rho_d}, \quad \Phi^2 = \frac{2g(c_0)\tau L^2}{(a+p)c_0 r_m^0 D_{mol}}, \quad (3.19c)$$

sendo o tempo adimensional (θ) a razão entre o tempo de operação do catalisador e o tempo necessário para que os microporos expostos à concentração de metais existente na superfície do catalisador, c_0 , fiquem completamente obstruídos. Seus valores variam de 0 a 1 para sistemas monomodais, podendo chegar até 1.5 quando existem também macroporos no catalisador.

Substituindo-se as variáveis acima nas equações 3.17a e 3.17b, obtêm-se:

$$\frac{d}{d\xi} \left\{ \frac{a + f^2 \left(\frac{1-b}{f} \right)^4}{a+p} \frac{du}{d\xi} \right\} = \Phi^2 f h(u), \quad \xi \in (0,1), \quad (3.20a)$$

sujeito às seguintes condições de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{du(0)}{d\xi} &= 0, \\ u(1) &= 1 \end{aligned} \quad (3.20b)$$

e para as equações de deposição de metais 3.18a e 3.18b:

$$\frac{df}{d\theta} = -h(u) \quad , \quad (3.21a)$$

com a condição inicial:

$$f(0) = 1 \quad . \quad (3.21b)$$

O fator de efetividade do catalisador, definido como a razão entre a taxa de reação na partícula pela taxa inicial de reação na ausência de limitações a difusão intraparticular, é dado por:

$$\eta = \frac{1}{\Phi^2} \left\{ \frac{a + f^2 \left(\frac{1-b}{f} \right)^4}{a+p} \frac{du}{d\xi} \right\}_{\xi=1} \quad , \quad (3.22)$$

ou pela integral:

$$\eta = \frac{1}{\Phi^2} \left[\int_0^1 \Phi^2 f u d\xi \right] = \int_0^1 f u d\xi \quad , \quad (3.23)$$

e a taxa de reação por volume de catalisador por:

$$\mathfrak{R} = \frac{D_{mol} \varepsilon_m^0 c_0}{\tau L^2} (a+p) \Phi^2 \eta \quad . \quad (3.24)$$

A equação 3.22 foi avaliada pelo uso do método da perturbação, como é apresentado no capítulo 5, sendo assim possível analisar o efeito das variáveis do sistema catalítico sobre o valor da taxa de demetalização por volume de catalisador. As figuras 3.4 e 3.5 apresentam a variação da taxa de reação com o tempo, para vários valores de raio inicial; a primeira representa um sistema monomodal e a segunda um com a presença de macroporos (bimodal).

O sistema monomodal apresenta uma atividade inicial superior. Entretanto, sua desativação ao longo do tempo é bastante acentuada, fazendo com que o valor da taxa de reação atinja níveis próximos a zero para um tempo em torno de 45 dias.

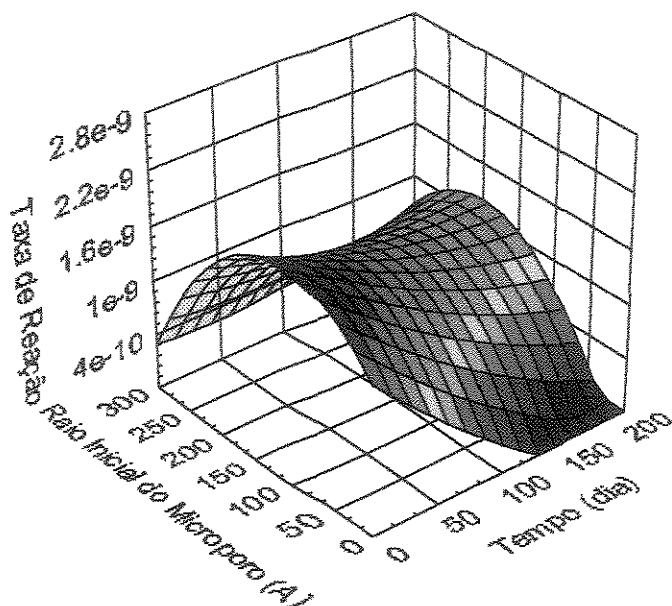


Figura 3.4: Influência do raio inicial dos microporos na desativação de um catalisador monomodal.

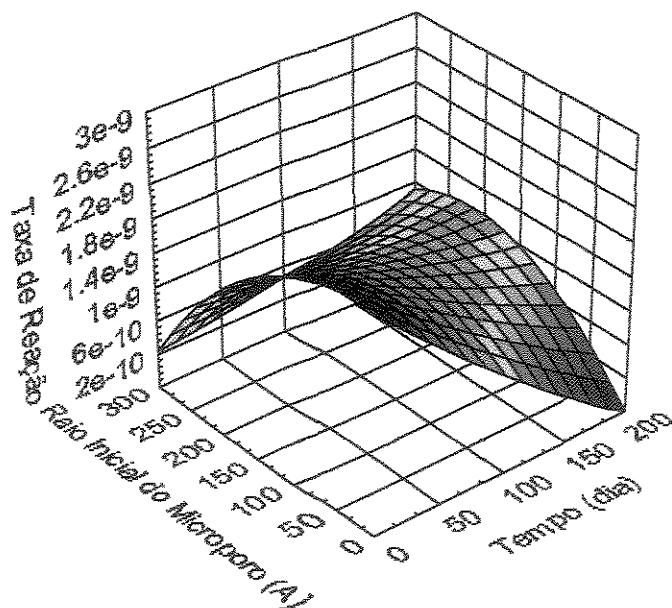


Figura 3.5: Influência do raio inicial do microporo na desativação de um catalisador bimodal.

Para o caso do catalisador bimodal, têm-se um valor inicial menor para a taxa de reação, devido a uma redução na área superficial, sendo

que esse valor decresce lentamente, mantendo-se ainda em um patamar aceitável para um tempo em torno de 300 dias.

A escolha do catalisador ótimo é largamente determinada pelos objetivos do processo de refino considerado e pelas condições de operação do processo. Por exemplo, a estrutura ótima dos poros do catalisador depende da concentração de metais na alimentação e do tamanho das moléculas de organometálicos (isto é, da qualidade da alimentação), e o tamanho mínimo das partículas dependerá da queda de pressão desejada no leito.

Alguns dos parâmetros de projeto do catalisador que podem ser manipulados são o volume de micro e macroporos (V_m° , V_M°), o raio médio dos micróporos (r_m°) e o comprimento do caminho difusional (L), definido como a razão entre o volume da partícula pela sua área superficial externa. O volume de micróporos é usualmente uma característica do tipo de alumina usada na preparação do catalisador, variando geralmente entre 0,4 e 0,6 cm³/g para as aluminas comerciais correntemente usadas. O raio médio dos micróporos pode ser escolhido de acordo com a expectativa de vida do catalisador. O valor máximo para o volume de macroporos usado é limitado pela atividade do catalisador ou pela resistência física das partículas. Pequenos valores do comprimento do caminho difusional melhoram a ação de demetalização do catalisador. Entretanto a diminuição do valor deste comprimento pelo uso de partículas pequenas leva a um aumento na queda de pressão em reatores de leito fixo, e cria problemas de arraste e dificuldades de separação no caso de reatores de leito expandido.

CAPÍTULO 4:

Modelos Matemáticos para Reatores de Leito Fluidizado

Neste capítulo apresentam-se os modelos matemáticos que foram usados na simulação do reator de leito fluidizado trifásico considerado. Neles o reator foi analisado de duas maneiras diferentes. Inicialmente como sendo formado por um número de N CSTRs em série e, em seguida, como tendo o comportamento de um PFR com dispersão axial.

Na utilização dos modelos, não só o conhecimento das equações de taxa de reação, apresentadas no capítulo 3, mas também os coeficientes de transferência de massa entre as três fases presentes no sistema, o coeficiente de dispersão axial da fase líquida e as propriedades físicas da mistura de reagentes foram avaliadas com o uso de correlações presentes na literatura.

4.1 Introdução:

Na modelagem de reatores de leito fluidizado, têm-se várias alternativas para a representação do grau de mistura axial das fases consideradas. Pode-se variar de um reator com escoamento do tipo empistonado (PFR), até um com mistura perfeita das fases (CSTR). Níveis intermediários de mistura foram aqui representados pelo uso dos modelos de dispersão axial e tanques agitados em série ou CSTRs em série.

No desenvolvimento dos modelos usados, algumas considerações gerais foram feitas. O sistema é unidimensional na direção axial, desconsiderando-se os perfis radiais. Devido ao alto grau de mistura presente no reator e ao pequeno tamanho das partículas de catalisador, ambos são tomados como sendo isotérmicos. Sendo a fase gasosa

formada por hidrogênio puro a elevada pressão, ou seja em excesso sobre o óleo, sua concentração é considerada constante e a queda de pressão ao longo do reator é desprezível comparada a pressão total de operação. O líquido reagente possui alto ponto de ebulição e por isso é assumido como não volátil. Como o sistema trabalha com baixos níveis de conversão, entre 20 e 40%, os gases gerados pela reação de hidrocraqueamento não são considerados no balanço de massa da fase gasosa.

4.2 Modelo de CSTRs em série:

Neste modelo o sistema é representado por uma série de “N” reatores de mistura perfeita (CSTRs) hipotéticos, onde os reagentes estão completamente misturados não havendo gradientes de concentração e temperatura em cada CSTR. O tipo de fluxo existente é representado pela variação no número de reatores considerados. Tem-se assim para $N \rightarrow \infty$ um escoamento do tipo empistonado (PFR) e para $N=1$ um reator de mistura perfeita (CSTR). Valores intermediários representam a não idealidade do sistema. Uma representação esquemática para o modelo é apresentada na figura 4.1.

As equações dos balanços de massa para as reações são apresentadas a seguir.

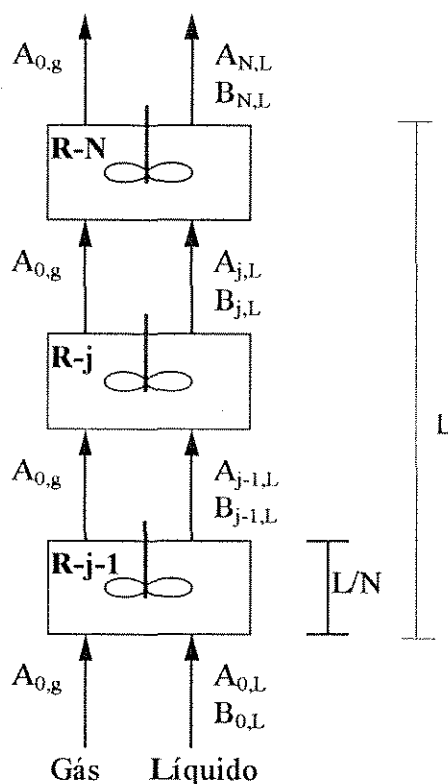


Figura 4.1: Esquema representativo do modelo de CSTRs em série.

4.2.1 Balanço de massa para o Hidrocraqueamento Térmico

O modelo foi desenvolvido para representar uma reação irreversível homogênea, da forma: $A \rightarrow \text{produtos}$, onde “A” representa cada um dos sete pseudocomponentes nos quais foi dividida a mistura reacional. As taxas de reação são todas simples e de primeira ordem e as constantes das taxas são dadas como $\alpha_i \cdot k$ e $\beta_{i,j} \cdot k$, onde a primeira fornece a constante da reação de craqueamento de “i” e a segunda a constante da reação de formação de “i” a partir de “j”. Os valores de α_i , $\beta_{i,j}$ foram obtidos a partir da figura 3.1 e são apresentados na tabela 4.1, onde o valor de k foi obtido para uma dada temperatura com o uso da figura 3.2 e do método de Marquardt (Marquardt, 1963) para o ajuste dos dados. O balanço de massa para os pseudocomponentes considerados em um CSTR homogêneo e isotérmico é apresentado pela equação 3.4.

Tabela 4.1: Valores de α e β para os pseudocomponentes considerados.

i	α_j	$\beta_{i,j}$						
		1	2	3	4	5	6	7
1	2.08	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	38.23	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
3	1.76	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
4	0.52	1.0	20.6	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
5	0.0	0.69	13.4	1.27	0.24	0.0	0.0	0.0
6	0.0	0.21	3.4	0.44	0.24	0.0	0.0	0.0
7	0.0	0.18	0.83	0.05	0.04	0.0	0.0	0.0

4.2.2 Balanço de massa para a Hidrodemetalização

O modelo foi desenvolvido para uma reação irreversível heterogênea, da forma: $\nu A + B \rightarrow \text{produtos}$, onde “A” representa o componente gasoso, no caso hidrogênio, e “B” é o reagente presente originalmente na fase líquida, contaminante metálico. A taxa de reação para o sistema foi definida em base molar como sendo: $\Gamma = kc$, onde a constante da taxa “k” é expressa de maneira tal que “c” seja a concentração em massa dos metais por unidade de volume na superfície do catalisador. A taxa por volume de catalisador será dada então por: $\mathcal{R} = \Gamma \rho_p$. Como a concentração da fase gasosa é considerada constante e o líquido é não volátil, apenas os balanços de massa para o hidrogênio dissolvido no líquido, para o contaminante presente na fase líquida e para esses dois sobre a superfície do catalisador foram considerados.

¹ *
 1 - Resíduo “hard”.
 2 - Resíduo “easy”.
 3 - Gasóleo de alimentação.
 4 - Gasóleo gerado na reação.
 5 - Diesel.
 6 - Nafta.
 7 - Gases.

Equações para o balanço de massa:

- Balanço de massa para “A” na fase líquida:

$$\frac{(K_L a_L)_\Lambda H}{N} (A_{0,L} - A_{J,L}) = u_L (A_{J,L} - A_{J-1,L}) + \frac{(K_{sa_s})_\Lambda H}{N} (A_{J,L} - A_{J,S}) \quad (4.1)$$

- Balanço de massa para “A” na superfície do catalisador:

$$(K_{sa_s})_\Lambda (A_{J,L} - A_{J,S}) = v \rho_p (1 - \varepsilon) \Gamma \eta \quad (4.2)$$

- Balanço de massa para “B” na fase líquida:

$$u_L (B_{J,L} - B_{J-1,L}) + \frac{(K_{sa_s})_B H}{N} (B_{J,L} - B_{J,S}) = 0 \quad (4.3)$$

- Balanço de massa para “B” na superfície do catalisador:

$$(K_{sa_s})_B (B_{J,L} - B_{J,S}) = \rho_p (1 - \varepsilon) \Gamma \eta \quad (4.4)$$

onde:

$$A_{0,L} = \frac{A_{0,g}}{H_\Lambda} \quad , \quad (4.5)$$

, sendo que $A_{0,g}$ é considerada como constante ao longo do reator.

Adimensionalizando-se e rearranjando-se as equações acima, obtém-se:

$$a_{J,L} = \frac{1}{\left[(K_L a_L)_\Lambda + \frac{u_L N}{H} \right]} \left[(K_L a_L)_\Lambda + \frac{u_L N}{H} a_{J-1,L} - \frac{v \rho_p (1 - \varepsilon) \Gamma \eta}{A_{0,L}} \right] \quad (4.6)$$

$$a_{J,S} = a_{J,L} - \frac{v \rho_p (1 - \varepsilon) \Gamma \eta}{(K_{sa_s})_\Lambda A_{0,L}} \quad (4.7)$$

$$b_{J,L} = b_{J-1,L} - \frac{\rho_p (1 - \varepsilon) \Gamma \eta}{u_L N B_{0,L}} \quad (4.8)$$

$$b_{J,S} = b_{J,L} - \frac{\rho_p (1 - \varepsilon) \Gamma \eta}{(K_{sa_s})_B B_{0,L}} \quad , \quad (4.9)$$

onde:

$$a_{J,L} = \frac{A_{J,L}}{A_{0,L}}, \quad a_{J-1,L} = \frac{A_{J-1,L}}{A_{0,L}}, \quad a_{J,S} = \frac{A_{J,S}}{A_{0,L}} \quad (4.10)$$

$$b_{J,L} = \frac{B_{J,L}}{B_{0,L}}, \quad b_{J-1,L} = \frac{B_{J-1,L}}{B_{0,L}}, \quad b_{J,S} = \frac{B_{J,S}}{B_{0,L}} \quad , \quad (4.11)$$

O valor para o coeficiente estequiométrico da reação, ν , foi considerado como igual a 1.

4.3 Modelo de Dispersão Axial

Nesse modelo, o nível de mistura na direção axial de um reator heterogêneo, que é gerado devido à turbulência do sistema e à presença de sólidos, é representado pela ocorrência de um transporte por difusão ao fluxo global do sistema, tido idealmente como empistonado. Esse desvio da idealidade é descrito por uma equação análoga à lei de Fick para a transferência de massa, sendo a constante de proporcionalidade igual à difusividade efetiva do sistema. As equações dos balanços de massa para as reações consideradas no modelo são apresentadas a seguir.

4.3.1 Balanço de massa para o Hidrocraqueamento Térmico

$$D_L \left(\frac{d^2 C_j}{dx^2} \right) - u_L \left(\frac{dC_j}{dx} \right) - \alpha_j k C_j = - \sum_{i=1}^{N_{pc}} \beta_{i,j} k C_i, \quad (4.12)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} D_L \left(\frac{dC_j}{dx} \right) &= C_j - C_{j,0} & p/x &= 0 \\ \frac{dC_j}{dx} &= 0 & p/x &= L \end{aligned}, \quad (4.13)$$

adimensionalizando-se obtém-se:

$$\frac{1}{Pe} \left(\frac{d^2 c_j}{dz^2} \right) - \frac{dc_j}{dz} - \frac{L}{u_L} \alpha_j k c_j = - \frac{L}{u_L} \sum_{i=1}^{N_{pc}} \beta_{i,j} k c_i, \quad (4.14)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe} \left(\frac{dc_j}{dz} \right) &= c_j - c_{j,0} & p/z &= 0 \\ \frac{dc_j}{dz} &= 0 & p/z &= 1 \end{aligned}, \quad (4.15)$$

onde C_j e c_j são respectivamente as concentrações mássicas (g/l) e as frações mássicas dos pseudocomponentes considerados.

4.3.2 Balanço de massa para a Hidrodemetalização:

Equações para o balanço de massa:

- Balanço de massa para “A” na fase líquida:

$$D_L \left(\frac{d^2 A_L}{dx^2} \right) - u_L \left(\frac{dA_L}{dx} \right) + (K_L a_L)_A (A_{0,L} - A_L) = (K_s a_s)_A (A_L - A_s), \quad (4.16)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} D_L \left(\frac{dA_L}{dx} \right) &= u_L (A_L - A_{L,0}) & p / x = 0 \\ \frac{dA_L}{dx} &= 0 & p / x = H \end{aligned} \quad (4.17)$$

- Balanço de massa para “A” na superfície do catalisador:

$$(K_s a_s)_A (A_L - A_s) = \rho_p (1 - \varepsilon) \Gamma \eta \quad (4.18)$$

- Balanço de massa para “B” na fase líquida:

$$D_L \left(\frac{d^2 B_L}{dx^2} \right) - u_L \left(\frac{dB_L}{dx} \right) = (K_s a_s)_B (B_L - B_s) \quad , \quad (4.19)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} D_L \left(\frac{dB_L}{dx} \right) &= u_L (B_L - B_{0,L}) & p / x = 0 \\ \frac{dB_L}{dx} &= 0 & p / x = H \end{aligned} \quad (4.20)$$

- Balanço de massa para “B” na superfície do catalisador:

$$(K_s a_s)_B (B_L - B_s) = v \rho_p (1 - \varepsilon) \Gamma \eta \quad , \quad (4.21)$$

Adimensionalizando-se as equações acima, obtém-se:

$$\bullet \quad \frac{1}{Pe} \left(\frac{d^2 a_L}{dz^2} \right) - \left(\frac{da_L}{dz} \right) + \frac{(K_L a_L)_\Lambda H}{u_L} (1 - a_L) = \frac{(K_s a_s)_\Lambda H}{u_L} (a_L - a_s), \quad (4.22)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe} \left(\frac{da_L}{dz} \right) &= a_L - 1 & p/z = 0 \\ \frac{da_L}{dz} &= 0 & p/z = 1 \end{aligned} \quad (4.23)$$

$$\bullet \quad \frac{(K_s a_s)_\Lambda H}{u_L} (a_L - a_s) = \frac{\rho_p (1 - \varepsilon) H}{A_{0,L} u_L} \Gamma \eta \quad (4.24)$$

$$\bullet \quad \frac{1}{Pe} \left(\frac{d^2 b_L}{dz^2} \right) - \left(\frac{db_L}{dz} \right) = \frac{(K_s a_s)_B H}{u_L} (b_L - b_s), \quad (4.25)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe} \left(\frac{db_L}{dz} \right) &= b_L - 1 & p/z = 0 \\ \frac{db_L}{dz} &= 0 & p/z = 1 \end{aligned} \quad (4.26)$$

$$\bullet \quad \frac{(K_s a_s)_B H}{u_L} (b_L - b_s) = \frac{\rho_p (1 - \varepsilon)}{B_{0,L} u_L} \Gamma \eta, \quad (4.27)$$

onde:

$$a_L = \frac{A_L}{A_{0,L}}, \quad a_s = \frac{A_s}{A_{0,L}}, \quad A_{0,L} = \frac{A_g}{H_\Lambda}, \quad Pe = \frac{u_L H}{D_L}, \quad z = \frac{x}{H} \quad (4.28)$$

$$b_L = \frac{B_L}{B_{0,L}}, \quad b_s = \frac{B_s}{B_{0,L}}. \quad (4.29)$$

As variáveis “L” e “H” que aparecem nos balanços de massa descritos são, respectivamente, a altura total de líquido no reator e a altura do leito expandido de catalisador. Essa diferenciação é feita pelo fato de a reação de hidrodemetalização processar-se apenas na região onde existe catalisador, enquanto que o hidrocraqueamento térmico ocorre ao longo de todo o reator. Para o modelo de CSTRs o cálculo de “H” é feito pela aplicação direta da equação 2.18, já para o caso da

dispersão faz-se necessário o cálculo da porosidade média através do leito, descrito no capítulo 5.

As soluções das equações diferenciais acima são apresentadas no capítulo 5, juntamente com a descrição do método utilizado na obtenção desses resultados.

4.4 Correlações para a transferência de massa e mistura do sistema

Para a aplicação dos modelos apresentados, são necessários os valores dos coeficientes volumétricos de transferência de massa gás-líquido (K_{LaL}) e líquido sólido (K_{sas}), e do coeficiente de dispersão axial da fase líquida (D_L).

Na determinação desses valores foram utilizadas correlações existentes na literatura. O termo K_{LaL} foi estimado com o uso da equação de Chang *et al.*, (1986); para o cálculo de K_{sas} usou-se a de Calderbank, (1967); e para D_L a de Nguyen-Tien *et al.* (1985). As correlações usadas são apresentadas a seguir, estando todas as unidades no sistema “cgs” e a temperatura em K.

$$\bullet \quad K_{LaL} = 1597 (u_g)^{0.68} (u_l)^{0.63} (d_p)^{1.21} \quad (4.30)$$

$$\bullet \quad K_{sas} = 0.31 \frac{\left[\frac{(\rho_p - \rho_L) \mu_L g}{\rho_L^2} \right]^{1/3}}{\left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_{A,B}} \right)^{2/3}} a_s, \quad (4.31a)$$

com:

$$a_s = \frac{6 w_c}{\rho_p d_p} \Rightarrow a_s = \frac{6(1-\varepsilon)}{d_p} \quad (4.31b)$$

$$w_c = \rho_p (1-\varepsilon)$$

$$\bullet \quad \frac{d_p u_L}{D_L} = 61 \left(\frac{d_p}{D_c} \right)^{1.66} \left(\frac{u_L}{u_L + u_L} \right)^{1.03} \quad (4.32)$$

4.5 Propriedades Físicas dos Reagentes

As propriedades físicas mais relevantes do óleo, e que por isso devem ser determinadas para o uso na simulação, são:

- peso molecular da mistura (gmol),
- massa específica da mistura (ρ) (g/cm³),
- viscosidade da mistura (μ) (Cp),
- difusividade (D_{AB}) (cm²/s).
- constante de Henry ($H_{H2,A}$)

Como a alimentação usada para a simulação é formada por um óleo e não por uma substância simples, ela foi caracterizada a partir de sua curva de destilação ASTM-D86 e densidade padrão, pelo uso do simulador comercial HYSIM. Os pseudocomponentes considerados no modelo também foram caracterizados da mesma maneira, sendo cada um considerado como uma substância pura. As curvas de destilação usadas na caracterização dos reagentes e as equações utilizadas para os cálculos das propriedades dos pseudocomponentes, estão apresentadas no apêndice A.

A solubilidade do hidrogênio na fase líquida foi determinada pelo uso das constantes de Henry deste gás em cada pseudocomponente, sendo esses valores obtidos pelo uso da equação de descrita por Prausnitz (Prausnitz, 1988), com a determinação do coeficiente de fugacidade da fase líquida feita pelo uso de dados de equilíbrio obtidos no HYSIM e da equação cúbica de estado de Redlich-Kwong. Os resultados obtidos são apresentados no apêndice A.

Para o cálculo da difusividade dos reagentes, usou-se duas correlações diferentes. A equação de Stokes-Einstein (Prausnitz, 1988) foi aplicada aos contaminantes metálicos, por estes possuírem um diâmetro molecular grande e estarem muito diluídos, aproximando-se assim da

suposição assumida pela correlação de uma molécula esférica difundindo em um meio líquido. Para a difusividade do hidrogênio dissolvido no líquido usou-se a correlação de Wilke-Chang (Prausnitz, 1988).

No cálculo das propriedades da mistura da alimentação com os produtos gerados pela reação, o sistema foi considerado como uma mistura ideal e regras simples de mistura foram utilizadas.

- Peso molecular:

$$PM_{mis} = \sum x_i PM_i \quad (4.33)$$

- Massa específica:

$$\frac{1}{\rho_{mis}} = \sum \frac{x_i}{\rho_i} \quad (4.34)$$

- Viscosidade:

$$\ln(\mu_{mis}) = \sum x_i \ln(\mu_i) \quad (4.35)$$

- Constante de Henry:

$$\ln(H_{H2,mis}) = \sum x_i \ln(H_{H2,i}) \quad (4.36)$$

- Difusividade:

Para as moléculas metálicas:

$$D_{A,B} = \frac{1.38 \times 10^{-23} T}{6\pi \mu_{mis} r_A} \quad (4.37)$$

para o hidrogênio:

$$D_{A,B} = \frac{7.4 \times 10^{-8} PM_{mis}^{0.5} T}{\mu_{mis} V_A^{0.6}} \quad (4.38)$$

onde x_i é a fração mássica de cada pseudocomponente.

CAPÍTULO 5:

Métodos Matemáticos para Solução de Equações Diferenciais

Neste capítulo apresentam-se os desenvolvimentos matemáticos usados na solução das equações diferenciais representativas dos balanços de massa do sistema. Dois métodos diferentes foram utilizados. Para a solução do balanço de massa na partícula de catalisador, e posterior cálculo do coeficiente de efetividade da reação, usou-se uma aproximação pelo método da perturbação. No cálculo do balanço de massa para os reagentes em um PFR com dispersão axial o procedimento empregado foi o da colocação ortogonal ao longo do eixo axial do reator. Como o modelo de CSTRs em série gerou apenas equações algébricas, não foi necessário o uso de um método matemático específico na sua resolução.

5.1 Método da Perturbação

Para o cálculo do fator de efetividade do catalisador, definido no capítulo 3 pelas equações 3.22 e 3.23, faz-se necessário a avaliação do perfil dos raios dos poros ao longo do tempo, e do perfil de concentração de metais ao longo do catalisador. Isso é feito utilizando-se as equações de balanço de massa no catalisador que foram desenvolvidas no capítulo 3, e são reapresentadas a seguir. O perfil de concentração é aproximado por uma expansão assintótica (método da perturbação) e a partir desta o fator de efetividade é calculado. O procedimento matemático desenvolvido é apresentado a seguir.

Balanço de massa para o metal:

$$\frac{d}{d\xi} \left[\frac{a + f^2 \left(1 - \frac{b}{f} \right)^2}{a + p} \frac{du}{d\xi} \right] = \Phi^2 f u \quad , \quad (5.1)$$

condições de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{du}{d\xi} &= 0 & p/\xi &= 0 \\ u &= 1 & p/\xi &= 1 \end{aligned} \quad (5.2)$$

Taxa de deposição de metal:

$$\frac{df}{d\theta} = -u \quad , \quad (5.3)$$

condição de contorno:

$$f = 1 \quad p/\theta = 0 \quad . \quad (5.4)$$

Expansão assintótica para o perfil de concentração de metais:

$$\begin{aligned} u(\xi) &\approx \sum_{j=0}^{\infty} \theta^j u_j(\xi) \\ u(\xi) &\approx u_0(\xi) + \theta u_1(\xi) + \theta^2 u_2(\xi) + \dots \end{aligned} \quad (5.5)$$

Substituindo-se a equação 5.5 na equação 5.3 e usando-se a condição de contorno 5.4, obtém-se:

$$f(\xi, \theta) = 1 - \theta u_0(\xi) - \frac{\theta^2}{2} u_1(\xi) - \frac{\theta^3}{3} u_2(\xi) - \dots \quad (5.6)$$

5.1.1 Aplicação ao Sistema considerado

1. Para $\theta=0$ temos:

$$\begin{aligned} f(\xi, 0) &= 1 \\ u(\xi) &= u_0(\xi) \\ \frac{d}{d\xi} \left[\frac{du_0}{d\xi} \right] &= \Phi^2 u_0 \Rightarrow u_0'' - \Phi^2 u_0 = 0 \end{aligned} \quad (5.7)$$

a solução geral para equação 5.7 é dada por: $u_0 = c_1 \sinh(\Phi \xi) + c_2 \cosh(\Phi \xi)$.

Usando-se as condições de contorno 5.2 obtém-se:

$$\begin{aligned} u_0'(0) &= 0 \Rightarrow c_1 = 0 \\ u_0(1) &= 1 \Rightarrow c_2 = \frac{1}{\cosh(\Phi)} \end{aligned} \quad (5.8)$$

e teremos então que o primeiro termo da expansão assintótica para $u(\xi)$ é dado por:

$$u_0 = \frac{\cosh(\Phi \xi)}{\cosh(\Phi)} \quad (5.9)$$

2. Para o cálculo do segundo termo da expansão, considerando-se $\theta \approx 0$, nós teremos:

$$u(\xi) = u_0(\xi) + \theta u_1(\xi) \quad (5.10)$$

$$f(\xi, \theta) = 1 - \theta u_0(\xi) \quad (5.11)$$

Substituindo-se 5.6 e 5.7 no balanço de massa apresentado na equação 5.1, e fazendo-se alguns rearranjos, obtém-se:

$$u''_1 - \Phi^2 u_1 = q(u_0^2)'' - \Phi^2 u_0^2$$

$$\text{onde: } q = \frac{(1-b)^3(1+b)}{(a+p)} \quad (5.12)$$

sendo u_0 dado pela equação 5.9, assim:

$$u_0^2 = \frac{\cosh^2(\Phi \xi)}{\cosh^2(\Phi)} = \frac{\cosh(2\Phi \xi) + 1}{\cosh(2\Phi) + 1} \quad (5.13)$$

$$(u_0^2)'' = \frac{4\Phi^2 \cosh(2\Phi \xi)}{\cosh(2\Phi) + 1} \quad (5.14)$$

$$q(u_0^2)'' - \Phi^2 u_0^2 = \frac{(4q-1)\Phi^2 \cosh(2\Phi \xi) - \Phi^2}{\cosh(2\Phi) + 1} \quad (5.15)$$

A solução geral para u_1 , será dada pela soma de uma solução homogênea do tipo: $c_1 \sinh(\Phi \xi) + c_2 \cosh(\Phi \xi)$, com uma solução particular dada por: $\alpha \cosh(2\Phi \xi) + \beta$.

Tomando-se inicialmente a solução particular, tem-se:

$$u''_1 - \Phi^2 u_1 = 4\alpha \Phi^2 \cosh(2\Phi \xi) - \Phi^2 [\alpha \cosh(2\Phi \xi) + \beta]$$

$$= 3\alpha \Phi^2 \cosh(2\Phi \xi) - \beta \Phi^2 \quad (5.16)$$

Igualando-se as equações 5.15 e 5.16 e comparando-se os termos de mesma ordem em Φ , obtém-se os valores de α e β como sendo:

$$\alpha = \frac{\frac{1}{3}(4q-1)}{\cosh(2\Phi)+1} \quad (5.17)$$

$$\beta = \frac{1}{\cosh(2\Phi)+1}$$

A solução geral para u_1 é dada então por:

$$u_1(\xi) = c_1 \sinh(\Phi \xi) + c_2 \cosh(\Phi \xi) + \frac{\frac{1}{3}(4q-1)}{\cosh(2\Phi)+1} \cosh(2\Phi \xi) + \frac{1}{\cosh(2\Phi)+1} \quad (5.18)$$

Usando-se as condições de contorno 5.2 obtém-se:

$$u'_0(0) = 0 \Rightarrow c_1 = 0$$

$$u_0(1) = 1 \Rightarrow c_2 = \frac{1}{\cosh(\Phi)} \left[\frac{1}{3}(1-4q) - \frac{4}{3} \frac{(1-q)}{\cosh(2\Phi)+1} \right] \quad (5.19)$$

Assim o segundo termo para a expansão assintótica de $u(\xi)$ é dado por:

$$u_1(\xi) = \frac{\cosh(\Phi \xi)}{\cosh(\Phi)} \left[\frac{1}{3}(1-4q) - \frac{4}{3} \frac{(1-q)}{\cosh(2\Phi)+1} \right] + \frac{\frac{1}{3}(4q-1)}{\cosh(2\Phi)+1} \cosh(2\Phi \xi) + \frac{1}{\cosh(2\Phi)+1}$$

que após rearranjo, fica sob a forma:

$$u_1(\xi) = (1 - u_0(\xi)) \left[\frac{u_0(\xi)}{3}(1-4q) + \frac{2}{3} \frac{(1-q)}{\cosh^2 \Phi} \right] \quad (2.20)$$

3. Para o cálculo do terceiro termo da expansão, considerando-se $\theta \approx 0$, tem-se:

$$u(\xi) = u_0(\xi) + \theta u_1(\xi) + \theta^2 u_2(\xi) \quad (5.21)$$

$$f(\xi, \theta) = 1 - \theta u_0(\xi) - \frac{\theta^2}{2} u_1(\xi) \quad , \quad (5.22)$$

substituindo-se 5.21 e 5.22 no balanço de massa apresentado na equação 5.1, e fazendo-se alguns rearranjos, resulta:

$$u''_2 - \Phi^2 u_2 = -\Phi^2 \frac{3}{2} u_0 u_1 + q(u_0 u_1)'' + q(u_0 u_1)' - \frac{r}{3} (u_0^3)'' \quad (5.23)$$

onde: $q = \frac{(1-b)^3(1+b)}{(a+p)}$ e $r = \frac{(1-b)^2(1+2b+3b^2)}{(a+p)}$

Após um procedimento semelhante ao apresentado anteriormente, nós obteremos o seguinte valor para o terceiro termo da expansão:

$$u_2(\xi) = \lambda u_0 + q u_0 u_1 + \frac{2}{3} q s u_0^3 + \frac{1}{2} q t u_0^2 - \frac{1}{3} r u_0^3 + \alpha u_0^3 + \beta u_0^2 + \frac{\gamma}{\Phi} (\Phi \xi) v_0 + \omega \quad , \quad (5.24)$$

onde:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{8} \left[s \left(q - \frac{3}{2} \right) + \frac{2}{3} q s - \frac{1}{3} r \right] \\ \beta &= \frac{1}{3} \left[t \left(q - \frac{3}{2} \right) + \frac{1}{2} q t \right]\end{aligned}\tag{5.25}$$

$$\gamma = \frac{3\Phi}{\cosh^2 \Phi} \alpha + \frac{1}{2} \Phi w \left(q - \frac{3}{2} \right)$$

$$\omega = - \frac{2\beta}{\cosh^2 \Phi}$$

$$\lambda = - \left[\frac{2}{3} q s + \frac{1}{2} q t - \frac{1}{3} r + \alpha + \beta + \frac{\gamma}{\Phi} \operatorname{tgh} \Phi + \omega \right]\tag{5.26}$$

$$s = \frac{1}{3} (1 - 4q)$$

$$t = \frac{1}{3} (1 - 4q) - \frac{2}{3} \frac{(1 - q)}{\cosh^2 \Phi}\tag{5.27}$$

$$w = \frac{2}{3} \frac{(1 - q)}{\cosh^2 \Phi}$$

$$v_0 = \frac{\sinh(\Phi \xi)}{\cosh \Phi}\tag{5.28}$$

Observa-se que para $\theta < 1.3$ a expressão truncada até θ^2 fornece resultados satisfatórios, com pequeno erro da solução exata.

5.1.2 Fator de Efetividade

O fator de efetividade foi definido no capítulo 3 como:

$$\eta = \frac{1}{\Phi^2} \left[\frac{a + f^2 \left(1 - \frac{b}{f} \right)^4}{(a + p)} \frac{du}{d\xi} \Big|_{\xi=1} \right]\tag{5.29}$$

A partir da equação para o balanço de massa 5.1, tem-se:

$$\frac{a + f^2 \left(1 - \frac{b}{f} \right)^2}{a + p} \frac{du}{d\xi} \Big|_{\xi=1} = \int_0^1 \Phi^2 f u d\xi, \tag{5.30}$$

que substituída na equação 5.29, fornece a seguinte equação para o

cálculo do fator de efetividade:

$$\eta = \frac{1}{\Phi^2} \left[\int_0^1 \Phi^2 f u d\xi \right] = \int_0^1 f u d\xi \quad , \quad (5.31)$$

onde $u(\xi, \theta)$ e $f(\xi, \theta)$ são dados respectivamente pela equações 5.21 e 5.22. Os valores de u_0 , u_1 e u_2 são calculados com o uso das equações 5.9, 5.20 e 5.24.

O tempo adimensional θ representa o tempo necessário para que os microporos presentes na superfície do catalisador fiquem completamente obstruídos, possuindo um valor limite igual a 1 em um sistema monomodal a partir do qual a reação não se processa mais, devido a impossibilidade dos reagentes alcançarem os sítios ativos. Entretanto, na presença de macroporos, mesmo após a obstrução dos microporos presentes na superfície do catalisador, este continuará ativo devido a possibilidade de acesso ao interior da partícula fornecido pelos macroporos. Nessas condições, o valor de θ pode ultrapassar a unidade, com o catalisador mantendo sua atividade, embora possua uma área ativa de reação menor. O catalisador permanecerá ativo para qualquer valor de “ f ” acima de “ b ”, ou seja enquanto o raio do microporo for maior que o raio da molécula de reagente. Temos então duas situações numéricas distintas:

- para $\theta \leq 1-b$ temos $f \geq b$ na região $0 \leq \xi \leq 1$, e assim o fator de efetividade será dado por:

$$\eta = \int_0^1 f u d\xi \quad , \quad (5.32)$$

- para $\theta \geq 1$ temos $f \geq b$ na região $0 \leq \xi \leq \xi^*$ e $f=b$ para $\xi > 1$, e assim o fator de efetividade será dado por:

$$\eta = \int_0^{\xi^*} f u d\xi \quad , \quad (5.33)$$

pois não ocorre reação quando $f < b$.

O fator de efetividade foi então avaliado por integração numérica, com o uso do método de Simpson, da equação 5.33, sendo o valor do limite superior de integração, ξ^* , o valor máximo, igual ou inferior a 1, para o qual “ f ” é maior ou igual a “ b ”.

5.2 Método da Colocação Ortogonal

No cálculo das concentrações dos reagentes em um PFR com dispersão axial, é necessária a resolução das equações diferenciais para os balanços de massa de cada componente reagindo no sistema. Como apresentado no capítulo 4, tem-se três balanços de massa distintos: um para os pseudocomponentes que formam o óleo e estão craqueando, um para variação na concentração do hidrogênio dissolvido na fase líquida, e finalmente temos o cálculo da concentração do componente metálico presente no óleo.

A solução dessas equações foi feita pelo uso do método da colocação ortogonal e é descrita no próximo item.

5.2.1 Descrição do método

O procedimento básico para a solução de uma equação diferencial com o uso do método da colocação é baseado nos trabalhos de Villadsen e Stewart (1967), e Villadsen e Michelsen (1978).

Considerando-se uma função desconhecida $y(x)$, que satisfaça uma equação diferencial linear ou não-linear, do tipo:

$$L^V(y) = 0 \quad \text{em } V, \quad (5.34)$$

e uma condição de contorno linear ou não-linear:

$$L^S(y) = 0 \quad \text{sobre } S, \quad (5.35)$$

onde x é um vetor positivo e S é a superfície de contorno do volume V . A variável dependente, $y(x)$, é aproximada por uma expansão em série do tipo $y^{(n)}$, que contém “ n ” parâmetros indeterminados. Aplicando-se as equações 5.34 ou 5.35 aos “ n ” pontos, os coeficientes da série em $y^{(n)}$ são calculados.

Na colocação ortogonal a solução da equação diferencial é dada pelo somatório de uma série de polinômios ortogonais, e os pontos de colocação são tomados como sendo as raízes do polinômio ortogonal seguinte ao de maior grau do somatório ($N+1$).

Expande-se a solução na forma:

$$y(x) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x), \quad (5.36)$$

onde $\{y_i(x)\}$ são funções conhecidas em “x”. Avaliando-se a equação 5.36 em uma série de N pontos, tem-se:

$$y(x_j) = \sum_{i=1}^N a_i y_i(x_j), \quad (5.37)$$

onde $y_i(x_j)$ são todos valores conhecidos. Rearranjando-se a equação 5.37 e explicitando-a em $\{a_i\}$, obtém-se:

$$\{a_i\} = [y_i(x_j)]^{-1} \{y(x_j)\}. \quad (5.38)$$

Para resolver uma equação diferencial que inclua derivação de $y(x)$, diferencia-se a equação 5.36 uma ou duas vezes, por exemplo. Avaliando-se os resultados nos pontos de colocação obtém-se:

$$y'(x_j) = \sum_{i=1}^N a_i y'_i(x_j) \quad (5.39)$$

$$y''(x_j) = \sum_{i=1}^N a_i y''_i(x_j) \quad (5.40)$$

Como os coeficientes $\{a_i\}$ podem ser expressos em termos de valores de soluções nos pontos de colocação $\{y(x_j)\}$, as derivadas também podem. Substituindo-se a equação 5.38 em 5.39 e 5.40, resulta:

$$\{y'(x_j)\} = [y'_i(x_j)] [y_i(x_k)]^{-1} \{y(x_k)\} \quad (5.41)$$

$$\{y''(x_j)\} = [y''_i(x_j)] [y_i(x_k)]^{-1} \{y(x_k)\}, \quad (5.42)$$

que podem ser escritas como:

$$y'(x_j) = \sum_{k=1}^N A_{j,k} y(x_k) \quad (5.43)$$

$$y''(x_j) = \sum_{k=1}^N B_{j,k} y(x_k), \quad (5.44)$$

onde:

$$\{A_{j,k}\} = [y'_i(x_j)] [y_i(x_k)]^{-1} \quad (5.45)$$

$$\{B_{j,k}\} = [y''_i(x_j)] [y_i(x_k)]^{-1}. \quad (5.46)$$

Outro aspecto do método da colocação ortogonal é a escolha do polinômio da função interpoladora. O polinômio $P_m(x)$ é definido como:

$$P_m(x) = \sum_{j=0}^m c_j x^j, \quad (5.47)$$

e diz-se que o polinômio tem grau “m” e ordem “m+1”. Os coeficientes na equação (5.47) são definidos de tal forma que P_1 seja ortogonal a P_0 , P_2 seja ortogonal a P_1 e P_0 , e P_m seja ortogonal a cada P_k , onde $k \leq m-1$. A condição de ortogonalidade pode incluir uma função peso $W(x) \geq 0$, de tal forma que:

$$\int_a^b W(x) P_k(x) P_m(x) dx = 0 \quad k = 1, 2, \dots, m-1. \quad (5.48)$$

O polinômio $P_m(x)$ possui “m” raízes no intervalo de “a” a “b”, que servem como escolhas convenientes para os pontos de colocação.

Neste trabalho foram usados os polinômios de Jacobi que são ortogonais no intervalo de 0 a 1, e os pontos de colocação foram tomados como sendo as raízes desse polinômio de grau N, definido como:

$$\int_0^1 x^\beta (1-x)^\alpha x^j P_N^{(\alpha, \beta)}(x) dx = 0 \quad j = 0, 1, \dots, N-1. \quad (5.49)$$

Os cálculos das raízes dos polinômios e dos coeficientes $A_{j,k}$ e $B_{j,k}$, foram feitos pelo uso dos algoritmos e sub-rotinas descritos em Villadsen e Michelsen (1978). A resolução do sistema de equações gerado foi feita pelo uso do método de Gauss-Jordan, e aplicação da sub-rotina descrita no mesmo trabalho citado acima.

5.2.2 Aplicação ao sistema considerado

a) Hidrocraqueamento Térmico

Considerando-se inicialmente os balanços de massa para os pseudocomponentes descritos no capítulo 4, pelas equações 4.14 e 4.15, tem-se o seguinte procedimento para a discretização:

$$\frac{1}{Pe} \left(\frac{d^2 c_j}{dz^2} \right) - \frac{dc_j}{dz} - \frac{L}{u_L} \alpha_j k c_j = - \frac{L}{u_L} \sum_{l=1}^{N_{pc}} \beta_{l,j} k c_l, \quad (5.50)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe} \left(\frac{dc_j}{dz} \right) &= c_j - c_j^0 & p/z &= 0 \\ \frac{dc_j}{dz} &= 0 & p/z &= 1 \end{aligned} \quad (5.51)$$

Discretização das Equações Diferenciais:

$$\frac{dc(j,i)}{dz} = \sum_{k=1}^N A_{i,k} c(j,k) \quad j = 1, 2, \dots, Npc \quad e \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (5.52)$$

$$\frac{d^2 c(j,i)}{dz^2} = \sum_{k=1}^N B_{i,k} c(j,k) \quad j = 1, 2, \dots, Npc \quad e \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (5.53)$$

onde “j” representa o pseudocomponente considerado, “i” e “k” referem-se aos pontos de colocação, Npc é o número total de pseudocomponentes e N é o número total de pontos de colocação. Substituindo-se as equações 5.52 e 5.53 em 5.50 e 5.51 obtém-se os balanços discretizados na forma:

- para o primeiro ponto de colocação: $i = 1 \Rightarrow z = 0$, usou-se a primeira condição de contorno para cada pseudocomponente j:

$$\frac{1}{Pe_1} \sum_{k=1}^{NT} A_{1,k} c(j,k) - c(j,1) = -c(j,0), \quad (5.54)$$

- para os pontos internos de colocação: $1 < i < N \Rightarrow 0 < z < 1$, usou-se a equação geral do balanço de massa para cada pseudocomponente j:

$$\frac{1}{Pe_i} \sum_{k=1}^{NT} B_{i,k} c(j,k) - \sum_{k=1}^{NT} A_{i,k} c(j,k) - \frac{L}{u_{li}} \alpha_{j,k} c(j,i) = - \frac{L}{u_{li}} \sum_{l=1}^{Npc} \beta_{l,j} c(l,i), \quad (5.55)$$

- para o último ponto de colocação: $i = NT \Rightarrow z = 1$, usou-se a segunda condição de contorno para cada pseudocomponente j:

$$\sum_{k=1}^{NT} A_{i,k} c(j,k) = 0, \quad (5.56)$$

onde $NT = N + 2$, para que se pudesse incluir as duas condições de contorno na matriz de discretização.

Rearranjando-se as equações discretizadas e pondo-as na forma matricial, resulta para cada pseudocomponente j:

$$\begin{vmatrix}
 \left(\frac{A_{11}}{Pe_1} - 1 \right) & \frac{A_{12}}{Pe_1} & \frac{A_{1k}}{Pe_1} & \dots & \frac{A_{1,NT}}{Pe_1} \\
 \left(\frac{B_{21}}{Pe_2} - A_{21} \right) & \left(\frac{B_{22}}{Pe_2} - A_{22} - \frac{L}{u_{1,2}} \alpha_2 k \right) & \left(\frac{B_{2k}}{Pe_2} - A_{2k} \right) & \dots & \left(\frac{B_{2N}}{Pe_2} - A_{2,NT} \right) \\
 \left(\frac{B_{i1}}{Pe_i} - A_{i1} \right) & \left(\frac{B_{i2}}{Pe_i} - A_{i2} \right) & \left(\frac{B_{ik}}{Pe_i} - A_{ik} - \frac{L}{u_{Li}} \alpha_i k \right) & \dots & \left(\frac{B_{iN}}{Pe_i} - A_{i,NT} \right) \\
 \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\
 A_{NT,1} & A_{NT,2} & A_{NT,k} & \dots & A_{NT,NT}
 \end{vmatrix} *$$

$$\begin{vmatrix}
 c(j, 1) \\
 c(j, 2) \\
 c(j, i) \\
 \vdots \\
 c(j, N)
 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix}
 c_j^0 \\
 \frac{L}{u_{1,2}} \sum_{l=1}^{Npe} \beta_{l,j} k c(l, 2) \\
 \frac{L}{u_{Li}} \sum_{l=1}^{Npe} \beta_{l,j} k c(l, i) \\
 \vdots \\
 0
 \end{vmatrix} \quad (5.57)$$

Observa-se que o cálculo de $c(i,j)$ depende dos valores de $c(l,i)$, onde $l \neq j$. Sendo assim fez-se um cálculo iterativo para a solução desse problema utilizando-se como valores iniciais para $c(l,i)$ os resultados do modelo CSTRs em série.

b) Hidrodemetalização

Para essa reação, dois balanços de massas distintos devem ser considerados, um com relação ao hidrogênio dissolvido na fase líquida e o outro com relação ao contaminante metálico presentes no óleo.

O balanço de massa para o hidrogênio foi descrito no capítulo 4 e é dado por:

$$\frac{1}{Pe} \left(\frac{d^2 a_L}{dz^2} \right) - \left(\frac{da_L}{dz} \right) + \frac{(K_L a_L)_\Lambda H}{u_L} (1 - a_L) = \frac{(K_{sas})_\Lambda H}{u_L} (a_L - a_S) = \frac{\rho_p (1 - \epsilon) H}{A_{0,L} u_{L,i}} \Gamma \eta, \quad (5.58)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{Pe} \left(\frac{da_L}{dz} \right) &= a_L - 1 & p/z = 0 \\
 \frac{da_L}{dz} &= 0 & p/z = 1
 \end{aligned} \quad (5.59)$$

Substituindo-se as equações 5.52 e 5.53 em 5.58 e 5.59 obtém-se os balanços discretizados na forma:

- para o primeiro ponto de colocação: $i = 1 \Rightarrow z = 0$, usou-se a primeira condição de contorno:

$$\frac{1}{Pe_1} \sum_{k=1}^N A_{1,k} a_{L,k} - a_{L,1} = -1 \quad , \quad (5.60)$$

- para os pontos internos de colocação: $1 < i < N \Rightarrow 0 < z < 1$, usou-se a equação geral do balanço de massa:

$$\frac{1}{Pe_i} \sum_{k=1}^N B_{i,k} a_{L,k} - \sum_{k=1}^N A_{i,k} a_{L,k} + \frac{(K_L a_B)_{\Lambda,i} H}{u_{L,i}} (1 - a_{L,i}) = \frac{\rho_p (1 - \varepsilon) H}{A_{0,L} u_{L,i}} \Gamma \eta \quad , \quad (5.61)$$

- para o último ponto de colocação: $i = NT \Rightarrow z = 1$, usou-se a segunda condição de contorno:

$$\sum_{k=1}^N A_{i,k} a_{L,i} = 0 \quad . \quad (5.62)$$

Rearranjando-se as equações discretizadas e pondo-as na forma matricial, resulta:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{A_{11}}{Pe_1} - 1 \right) & \frac{A_{12}}{Pe_1} & \frac{A_{1k}}{Pe_1} & \dots & \frac{A_{1,NT}}{Pe_1} \\ \left(\frac{B_{21}}{Pe_2} - A_{21} \right) & \left(\frac{B_{22}}{Pe_2} - A_{22} + \frac{(k_L a_B)_{\Lambda,2} H}{u_{L,2}} \right) & \left(\frac{B_{2k}}{Pe_2} - A_{2k} \right) & \dots & \left(\frac{B_{2N}}{Pe_2} - A_{2,NT} \right) \\ \left(\frac{B_{i1}}{Pe_i} - A_{i1} \right) & \left(\frac{B_{i2}}{Pe_i} - A_{i2} \right) & \left(\frac{B_{ik}}{Pe_i} - A_{ik} + \frac{(k_L a_B)_{\Lambda,i} H}{u_{L,i}} \right) & \dots & \left(\frac{B_{iN}}{Pe_i} - A_{i,NT} \right) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ A_{NT,1} & A_{NT,2} & A_{NT,k} & \dots & A_{NT,NT} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} a_{L,1} \\ a_{L,2} \\ a_{L,i} \\ \vdots \\ a_{L,N} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ \left[\rho_p (1 - \varepsilon_2) \Gamma \eta - (K_L a_B)_{\Lambda,2} \right] \frac{H}{u_{L,2} A_{0,L}} \\ \left[\rho_p (1 - \varepsilon_i) \Gamma \eta - (K_L a_B)_{\Lambda,i} \right] \frac{H}{u_{L,i} A_{0,L}} \\ \vdots \\ 0 \end{vmatrix} \quad . \quad (5.63)$$

O balanço de massa para o metal foi descrito no capítulo 4 e é dado por:

$$\frac{1}{Pe} \left(\frac{d^2 b_L}{dz^2} \right) - \left(\frac{db_L}{dz} \right) = \frac{(K_{sas})_B H}{u_L} (b_L - b_s) = \frac{\rho_p (1-\varepsilon) H}{B_0 u_L} \Gamma \eta , \quad (5.64)$$

com as condições de contorno:

$$\begin{aligned} \frac{1}{Pe} \left(\frac{db_L}{dz} \right) &= b_L - 1 & p / z = 0 \\ \frac{db_L}{dz} &= 0 & p / z = 1 \end{aligned} \quad (5.65)$$

Substituindo-se as equações 5.52 e 5.53 em 5.64 e 5.65 obtém-se os balanços discretizados na forma:

- para o primeiro ponto de colocação: $i = 1 \Rightarrow z = 0$, usou-se a primeira condição de contorno:

$$\frac{1}{Pe_1} \sum_{k=1}^N A_{1,k} b_{L,k} - b_{L,1} = -1 , \quad (5.66)$$

- para os pontos internos de colocação: $1 < i < N \Rightarrow 0 < z < 1$, usou-se a equação geral do balanço de massa:

$$\frac{1}{Pe_i} \sum_{k=1}^N B_{i,k} b_{L,k} - \sum_{k=1}^N A_{i,k} b_{L,k} = \frac{\rho_p (1-\varepsilon) H}{B_0 u_{L,i}} \Gamma \eta , \quad (5.67)$$

- para o último ponto de colocação: $i = NT \Rightarrow z = 1$, usou-se a segunda condição de contorno:

$$\sum_{k=1}^N A_{i,k} b_{L,k} = 0 . \quad (5.68)$$

Rearranjando-se as equações discretizadas e pondo-as na forma matricial, tem-se:

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{A_{11}}{Pe_1} - 1 \right) & \frac{A_{12}}{Pe_1} & \frac{A_{1k}}{Pe_1} & \dots & \frac{A_{1,NT}}{Pe_1} \\ \left(\frac{B_{21}}{Pe_2} - A_{21} \right) & \left(\frac{B_{22}}{Pe_2} - A_{22} \right) & \left(\frac{B_{2k}}{Pe_2} - A_{2k} \right) & \dots & \left(\frac{B_{2,NT}}{Pe_2} - A_{2,NT} \right) \\ \left(\frac{B_{i1}}{Pe_i} - A_{i1} \right) & \left(\frac{B_{i2}}{Pe_i} - A_{i2} \right) & \left(\frac{B_{ik}}{Pe_i} - A_{ik} \right) & \dots & \left(\frac{B_{i,NT}}{Pe_i} - A_{i,NT} \right) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ A_{NT,1} & A_{NT,2} & A_{NT,k} & \dots & A_{NT,NT} \end{vmatrix} *$$

$$\begin{bmatrix} b_{L,1} \\ b_{L,2} \\ b_{L,i} \\ \vdots \\ b_{L,N} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 \\ \rho_p(1-\varepsilon_2)\Gamma\eta \frac{H}{u_{L,2}B_0} \\ \rho_p(1-\varepsilon_i)\Gamma\eta \frac{H}{u_{L,i}B_0} \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (5.69)$$

A taxa de reação (Γ) e o fator de efetividade (η) dependem do valor da concentração de metal na superfície do catalisador (b_s). Sendo assim fez-se o cálculo de maneira iterativa, onde para o perfil inicial de b_s tomou-se a solução do modelo de CSTRs em série.

O cálculo da altura do leito expandido de catalisador (H) é apresentado a seguir:

$$W_s = \rho_s A \int_0^H (1-\varepsilon) dx = \rho_s A H \int_0^1 (1-\varepsilon) dz \quad (5.70)$$

$$H = \frac{W_s}{\rho_s A} \frac{1}{\int_0^1 (1-\varepsilon) dz} \quad (5.71)$$

A avaliação da integral da equação 5.70 foi feita por quadratura gaussiana, como é apresentado a seguir:

$$\int_0^1 (1-\varepsilon) dz = \sum_{i=1}^{NT} w_i (1-\varepsilon_i) \quad (5.72)$$

onde w_i e ε_i são respectivamente o peso da quadratura e a porosidade do leito calculada com as propriedades físicas do fluido no ponto de colocação “i”. Rigorosamente, esses pontos de colocação deveriam ser definidos com relação à altura do leito expandido. Entretanto, como as propriedades do sistema variam pouco ao longo do eixo axial, eles foram tomados com relação à altura total do reator, o que corresponde aos pontos de colocação usados para a reação de hidrocrackeamento e às propriedades calculadas nesses pontos. Um esquema das duas discretizações é mostrado na figura 5.1.

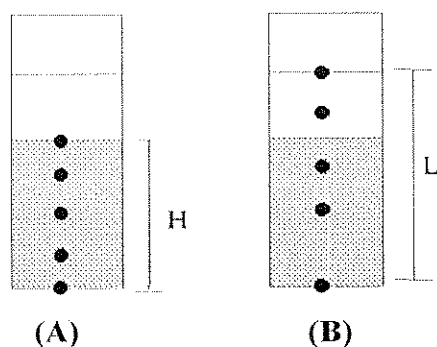


Figura 5.1: Pontos de discretização para os dois sistemas reacionais considerados: (A) Hidrodemetalização e (B) Hidrocraqueamento.

5.3 Implementação do Programa

Neste trabalho foram desenvolvidos dois programas diferentes, visando a simulação de um reator de leito fluidizado trifásico. No primeiro usou-se o modelo de CSTRs em série, gerando um problema apenas com equações algébricas, e no segundo o modelo de PFR com dispersão axial, no qual usou-se o método da colocação ortogonal para a solução das equações diferenciais ordinárias geradas pelos balanços de massa.

A linguagem de programação utilizada foi o FORTRAN Visual Workbench v 1.00 da Microsoft e o tempo computacional para as simulações ficando em torno de 5 minutos, usando-se um microcomputador 486-DX2 66 com 8Mb de memória RAM. As listagens dos programas são apresentadas no apêndice B.

Os programas foram estruturados de modo a se ter um programa principal que gerencia várias sub-rotinas de cálculo.

Os programas desenvolvidos foram estruturados como segue:

- Programa Principal : gerencia a execução das sub-rotinas de entrada de dados e de cálculo, faz a leitura dos nomes dos arquivos onde serão armazenadas as saídas de dados e faz a impressão dos resultados.

- Sub-rotina para a entrada de dados : faz a leitura de todos os dados necessários para a execução do programa e calcula as propriedades dos pseudocomponentes considerados no modelo, usando curvas de ajustes determinadas com o auxílio do programa HYSIM.
- Sub-rotinas de cálculos cinéticos : determinam a taxa global de reação de hidrodemetalização por volume de catalisador e a taxa de reação de hidrocrackeamento térmico, com o uso das equações apresentadas no capítulo 3. No caso do modelo de CSTRs em série, calcula também as concentrações dos pseudocomponentes considerados.
- Sub-rotinas para a solução dos balanços de massa : gerenciam a execução das sub-rotinas de cálculos cinéticos. Como as equações das taxas de reação são funções implícitas de algumas variáveis, concentração de reagente na superfície do catalisador e propriedades hidrodinâmicas do reator, é necessário o uso de um cálculo iterativo com teste de convergência para a solução dos balanços de massa dos reagentes descritos no capítulo 4.
- Sub-rotina para o cálculo das propriedades : calcula as propriedades hidrodinâmicas do sistema, como velocidade superficial de líquido e gás, velocidades terminais e de mínima fluidização, porosidade do leito, etc.
- Sub-rotina para o cálculo das misturas : calcula as propriedades físicas da mistura do óleo com os produtos gerados pela reação de hidrocrackeamento.
- Sub-rotinas da colocação ortogonal : são usadas apenas no modelo com dispersão axial, calcula os zeros do polinômio de colocação, as matrizes de discretização e resolve os sistemas de equações gerados pelos balanços de massa das reações.

CAPÍTULO 6

Discussão dos Resultados

Neste capítulo apresentam-se os resultados das simulações com os modelos de CSTRs em série e PFR com dispersão axial, descritos no capítulo 4.

Analisa-se as influências das variáveis principais do reator, como temperatura, velocidade espacial e diâmetro do catalisador, sobre a conversão das reações de hidrocraqueamento térmico e demetalização em ambos os modelos. Além disso, determina-se as variações provocadas no sistema pelos parâmetros dos modelos, tais como número de CSTRs em série e número de Peclet.

6.1 Definição das Variáveis do Sistema

As variáveis que podem ser analisadas na simulação do sistema são:

- Parâmetros geométricos:
 - diâmetro interno do reator,
 - altura do reator,
 - diâmetro do catalisador,
 - características estruturais do catalisador.
- Parâmetros Operacionais:
 - temperatura,
 - pressão,
 - velocidade espacial,
 - relação hidrogênio/óleo,
 - massa de catalisador.
- Parâmetros do modelo de reator:
 - número de CSTRs em Série,
 - número de Peclet.

Como esse número de variáveis é muito elevado, apenas as mais importantes foram analisadas, enquanto que as consideradas secundárias foram mantidas fixas em valores comumente encontrados na literatura. Além disso, como um dos objetivos do trabalho é simular uma unidade protótipo da PETROBRÁS/SIX já existente, alguns parâmetros são tomados de modo a adequar o sistema a essa unidade.

As variáveis analisadas pela simulação são:

- Temperatura de operação: Os valores utilizados para a temperatura nas simulações foram: 375°C (648.15 K), 400°C (673.15 K) e 425°C (698.15 K).
- Velocidade espacial (WHSV): Definida como a relação entre a vazão mássica de óleo pela massa de catalisador presente no reator. Os valores utilizados foram: 0.5 h⁻¹, 1.0 h⁻¹, 2.0 h⁻¹.
- Diâmetro do catalisador: Como os limites máximos e mínimos para essa variável são funções da velocidade espacial do sistema, que determinam as velocidades de mínima fluidização e terminal. Com o objetivo de obter-se uma maior faixa de trabalho, os valores usados para o diâmetro da partícula foram: 0.03 cm, 0.05 cm e 0.07 cm; para uma velocidade espacial de 2.0 h⁻¹.

Os valores escolhidos para as variáveis consideradas foram tomados de modo a cobrir as faixas de trabalho normalmente utilizadas na indústria, fornecendo conversões satisfatórias com o mínimo de reações paralelas, como a formação de coque. As variáveis mantidas fixas foram:

- Características geométricas do reator: Foram usados os dados da unidade protótipo da PETROBRÁS/SIX, que são apresentados na tabela 6.1.
- Características do catalisador: Foram utilizados os valores do catalisador comercial apresentado na tabela 6.2.
- Pressão: Como os modelos reacionais apresentados no capítulo 2 são de primeira ordem, a pressão parcial de hidrogênio do sistema e por conseguinte a pressão total, pouco influenciam a

performance do reator. O valor utilizado para essa variável foi de 110 atm, que é o normalmente empregado comercialmente.

Os parâmetros dos modelos são analisados com o objetivo de determinar a influência do grau de mistura do sistema na conversão obtida pelas reações. Valores baixos para o número Peclet e para o número de CSTRs em série, aproximam o reator de um CSTR puro. Enquanto que o contrário representa um PFR.

Tabela 6.1 Características do reator.

Diâmetro do Reator	5.7 cm
Altura do Reator	200 cm
Relação Hidrogênio/óleo	800 NI/I
Massa de Catalisador	3.0 kg

Tabela 6.2: Características do catalisador.

Massa Específica do Catalisador	2.34 g/cm ³
Esfericidade do Catalisador	1.0
Tortuosidade	2.0
Volume de Poros	0.87 cm ³ /g
Área BET	300 m ² /g
Raio Médio de Micróporo	56.0 Å
Volume de Macroporo	0.17 cm ³ /g

6.2 Modelo de CSTRs em Série

Os resultados das simulações com o modelo de CSTRs em série são apresentados para a reação de hidrocraqueamento térmico nas figuras 6.1, 6.2 e 6.3 , para a reação de hidrodemetalização nas figuras de 6.5 a 6.11,

sendo um resultado global apresentado resumidamente na tabela 6.3. A percentagem de desativação apresentada nessa tabela representa a perda percentual de atividade do catalisador ao longo do tempo e é definida como: $\%Des = \frac{b_{N,L}^0 - b_{N,L}^F}{b_{N,L}^0}$, onde: $b_{N,L}^0$ é a concentração de metal na saída do reator para o tempo zero e $b_{N,L}^F$ é a concentração de metal na saída do reator para o tempo final de operação, no caso 300 dias.

A partir desses resultados, as seguintes observações podem ser feitas:

- **Influência da temperatura de operação:** O aumento na temperatura do sistema leva a um aumento na conversão tanto de resíduo como de metais (figuras 6.2, 6.5, 6.6 e 6.7). A grande sensibilidade do sistema a essa variável deve-se, principalmente, às elevadas energias de ativação de ambas as reações consideradas. O aumento da atividade catalítica provoca, entretanto, uma rápida desativação do catalisador como discutido no capítulo 4.
- **Influência da velocidade espacial:** O aumento da velocidade espacial do sistema (WHSV) leva a uma diminuição na conversão dos reagentes (figuras 6.1, 6.6, 6.8 e 6.9). Entretanto, o efeito observado na desativação do catalisador é o oposto (figuras 6.6, 6.8 e 6.9), ou seja, ela aumenta com o aumento de WHSV. Isto é explicado pelo fato de que embora o aumento de WHSV diminua a conversão, a quantidade de óleo processada para um dado tempo de operação é maior, o que leva a um maior acúmulo de metal sobre o catalisador.
- **Influência do diâmetro do catalisador:** Como o hidrocrackeamento foi considerado como uma reação térmica, ele não é influenciado por variações no diâmetro do catalisador. Já a conversão da reação de hidrodemetalização sofre uma redução com o aumento do diâmetro do catalisador, devido à diminuição da área superficial por volume de catalisador existente. Uma outra consequência do aumento do diâmetro do catalisador é a

diminuição da desativação do sistema catalítico pelo aumento na quantidade de macroporos presentes (figuras 6.9, 6.10 e 6.11).

- **Influência do número de CSTRs:** A variação no número de CSTRs em série é usada para melhor representar o grau de mistura do sistema. Para valores baixos de N o sistema se aproxima de um CSTR, o que fornece menores conversões. Para valores grandes de N , tem-se um PFR, com um nível superior de conversão (figura 6.3).

A figura 6.4 apresenta o perfil de concentração de metais no meio líquido e na superfície do catalisador. Devido ao pequeno tamanho das partículas de catalisador e ao alto grau de mistura do sistema, tem-se que a resistência à transferência de massa entre a fase líquida e a superfície do catalisador é desprezível.

Tabela 6.3: Resultados Gerais das Simulações com o Modelo de CSTRs em Série.

T	WHSV	dp	N	Conversão		% Des
				HCRACK	HDM	
648.15	1.0	0.03	10	06.04%	43.60%	13.5
673.15	1.0	0.03	10	20.84%	85.11%	33.67
698.15	1.0	0.03	10	43.57%	98.87%	100
673.15	0.5	0.03	10	29.94%	97.0%	6.89
673.15	1.0	0.03	10	20.84%	85.11%	33.67
673.15	2.0	0.03	10	13.14%	63.17%	59.71
673.15	2.0	0.03	10	13.14%	63.17%	59.71
673.15	2.0	0.05	10	13.14%	57.57%	50.37
673.15	2.0	0.07	10	13.14%	51.24%	48.42
673.15	2.0	0.03	3	12.61%	59.37%	54.51
673.15	2.0	0.03	5	12.90%	61.45%	57.49
673.15	2.0	0.03	10	13.14%	63.17%	59.71

6.3 Modelo de Dispersão Axial

Os resultados obtidos pela simulação com o uso do modelo de PFR com dispersão axial são apresentados na tabela 6.4. O comportamento observado com relação às variáveis simuladas como temperatura, velocidade espacial e diâmetro de catalisador, foi similar ao apresentado pelo modelo de CSTRs em série, como se observa nas tabelas 6.3 e 6.4. O sistema, entretanto, apresentou uma sensibilidade maior a variações no parâmetro do modelo, o número de Peclet.

Tabela 6.4: Resultados Gerais das Simulações com o Modelo de Dispersão Axial.

T	WHSV	dp	Pe	Conversão		% Des
				HCRAK	HDM	
648.15	1.0	0.03	1000	06.10%	44.51%	14.11
673.15	1.0	0.03	1000	21.32%	87.65%	37.45
698.15	1.0	0.03	1000	43.77%	99.64%	100.
673.15	0.5	0.03	1000	30.78%	98.00%	7.33
673.15	1.0	0.03	1000	21.32%	87.65%	37.48
673.15	2.0	0.03	1000	13.38%	64.96%	62.24
673.15	2.0	0.03	1000	13.38%	64.96%	62.24
673.15	2.0	0.05	1000	13.38%	59.09%	52.48
673.15	2.0	0.07	1000	13.38%	52.47%	50.14
673.15	2.0	0.03	1.0	05.54%	29.55%	71.88
673.15	2.0	0.03	5.0	10.75%	52.80%	61.42
673.15	2.0	0.03	10.0	11.98%	58.30%	61.10
673.15	2.0	0.03	1000	13.38%	64.96%	62.24

Para números de Peclet baixos, obteve-se uma conversão menor que a obtida pelo modelo de CSTRs, devido ao alto grau de mistura imposto ao sistema. Entretanto, para altos valores de Peclet, as diferenças entre os resultados dos dois modelos foram mínimas. O valor obtido para o

número de Peclet com uso da correlação de Nguyen-Tien *et al* (1985), equação 4.32, ficou na faixa entre 1.0 e 5.0, variando com o valor da velocidade espacial usada. Esse resultado confirma o alto grau de mistura do sistema.

Na solução das equações diferenciais apresentadas no capítulo 4, a condição de contorno na entrada do reator ($D_L \left(\frac{dC_j}{dx} \right) = C_j - C_{j,0}$ p/ $x=0$) foi substituída por uma sem dispersão na entrada do reator ($C_j = C_{j,0}$). Embora a primeira condição esteja em maior acordo com o sistema considerado nesse trabalho, que possui um alto nível de dispersão axial, ela se mostrou muito sensível ao perfil inicial de concentração usado juntamente com o método da colocação ortogonal, o que dificulta a sua aplicação.

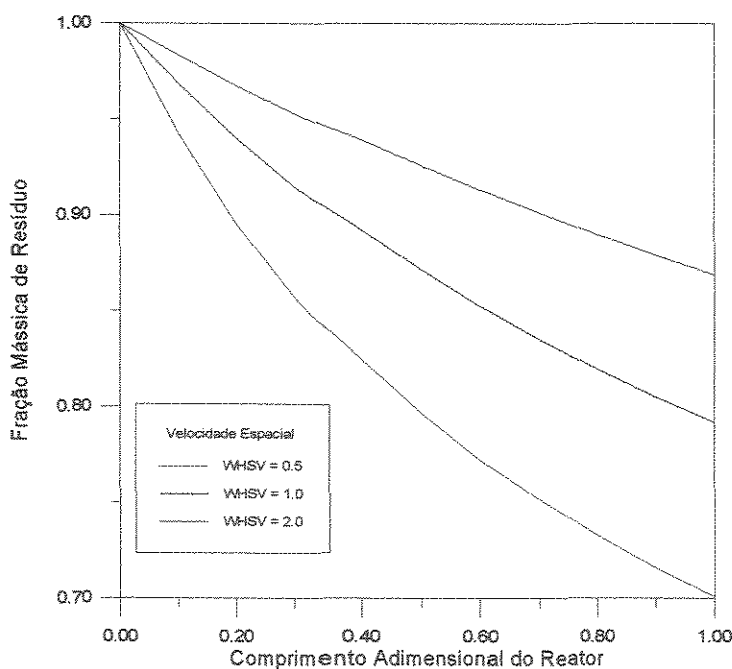


Figura 6.1 Influência da Velocidade Espacial na Conversão de Resíduo

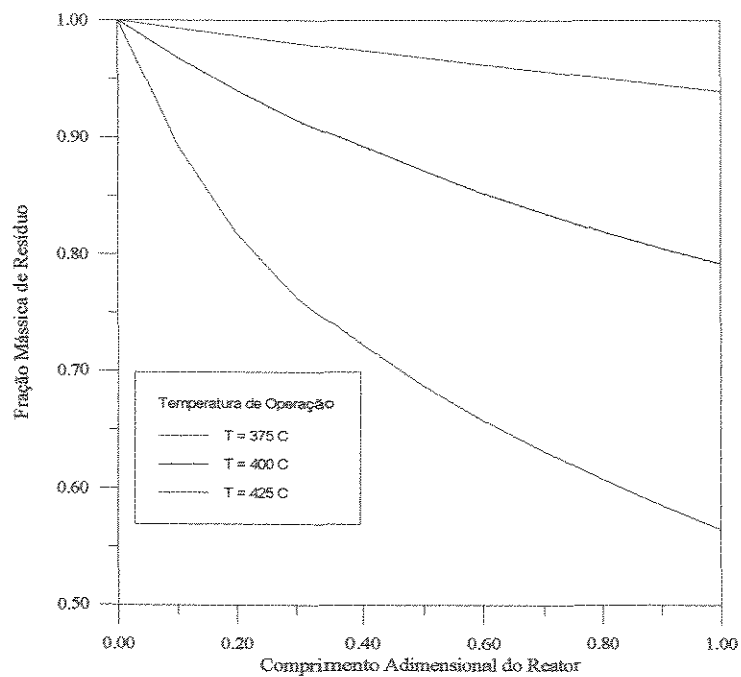


Figura 6.2 Influência da Temperatura na Conversão de Resíduo

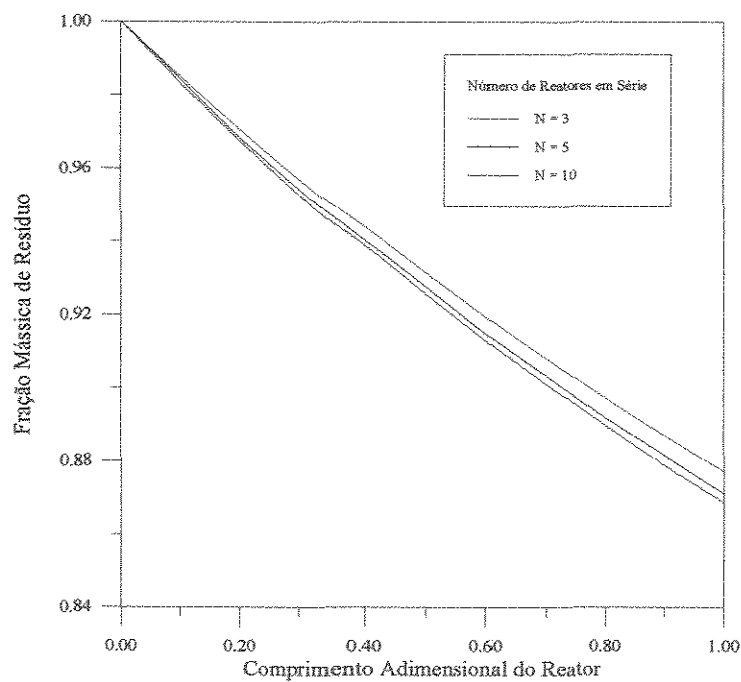


Figura 6.3: Influência do Número de CSTRs na Conversão de Resíduo

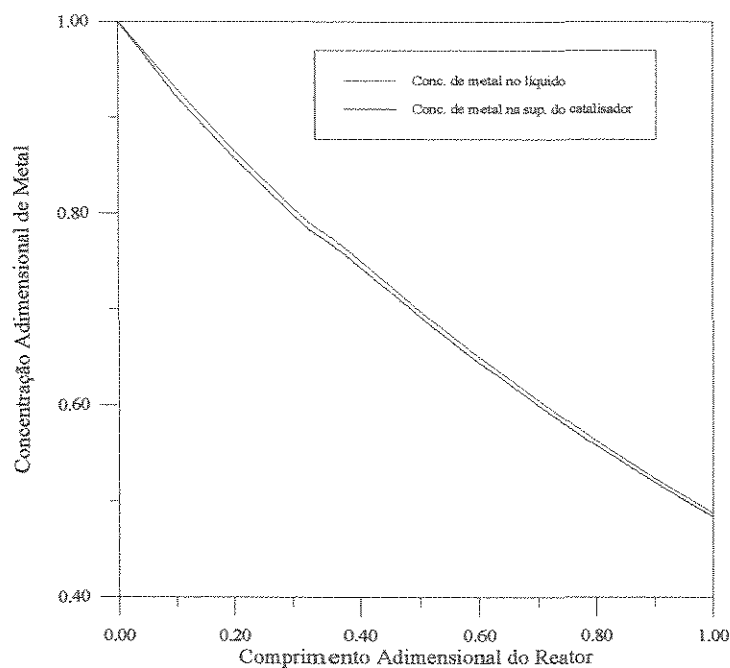


Figura 6.4 Perfil de Concentração de metal no líquido e na superfície do catalisador. (Condições de operação: $T=400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=2.0$ e $d_p=0.07\text{cm}$)

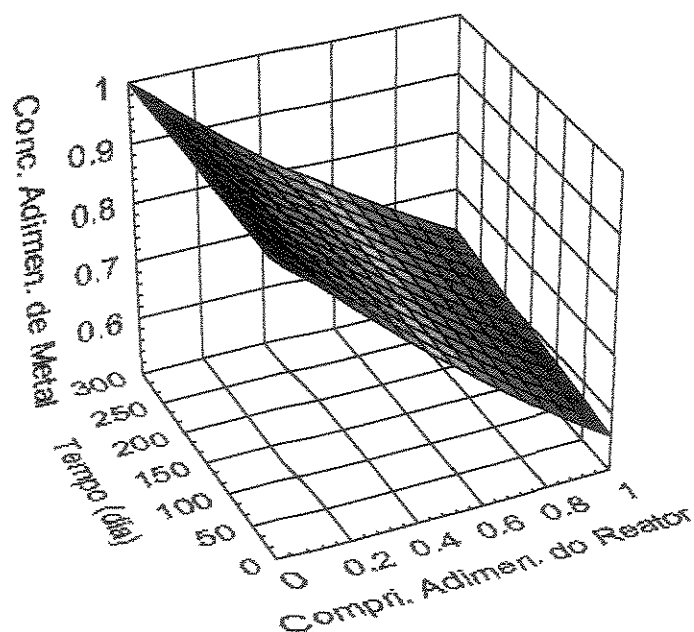


Figura 6.5: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T=375^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV}=1.0$, $\text{NREATOR}=10$, $d_p=0.03\text{cm}$)

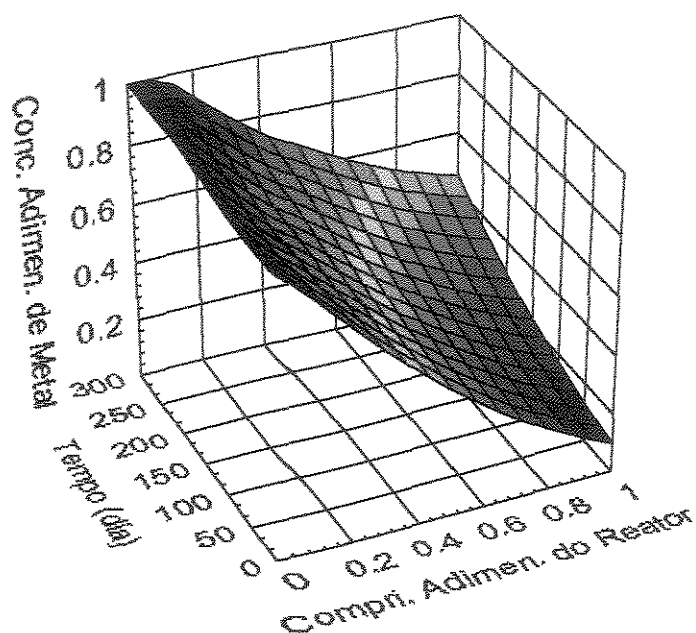


Figura 6.6: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 1.0$, $\text{NREATOR} = 10$, $d_p = 0.03 \text{ cm}$)

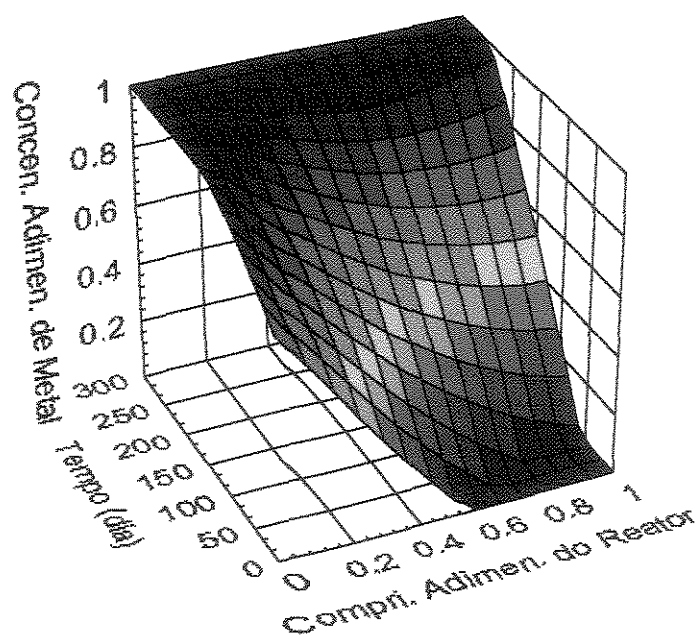


Figura 6.7: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 425^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 1.0$, $\text{NREATOR} = 10$, $d_p = 0.03 \text{ cm}$)

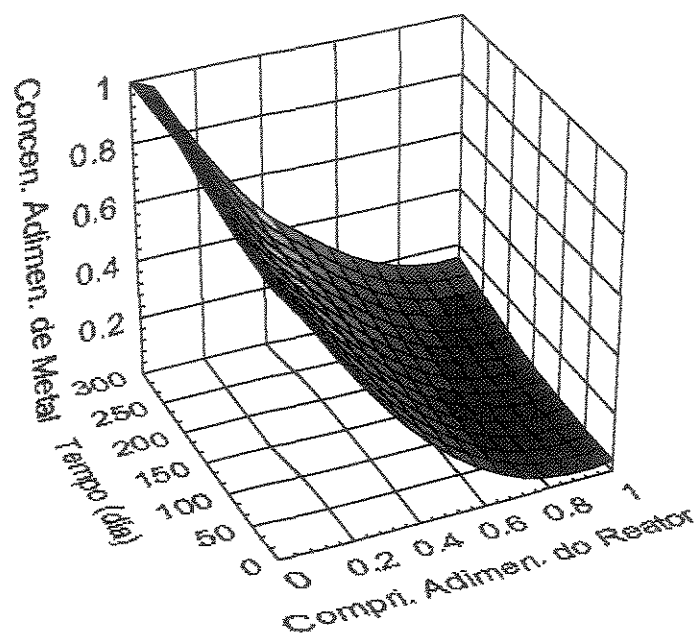


Figura 6.8: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 0.5$, $\text{NREATOR} = 10$, $d_p = 0.03 \text{ cm}$)

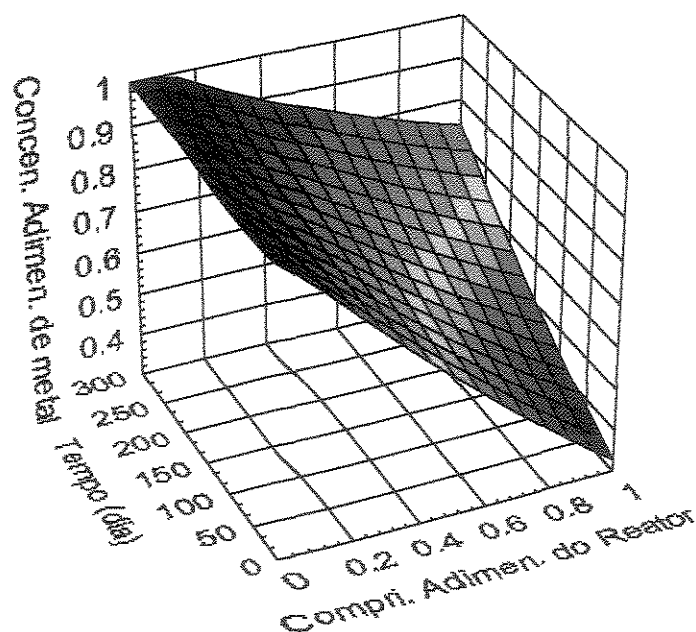


Figura 6.9: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 2.0$, $\text{NREATOR} = 10$, $d_p = 0.03 \text{ cm}$)

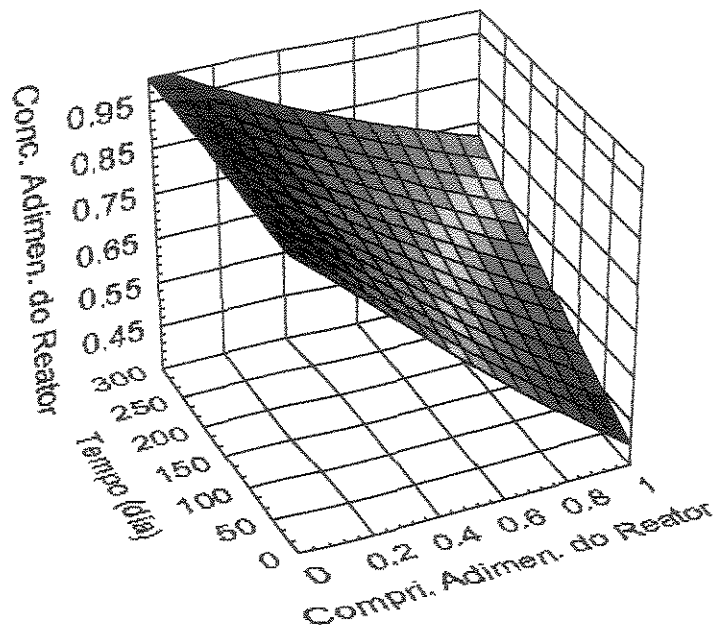


Figura: 6.10: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 2.0$, $\text{NREATOR} = 10$, $d_p = 0.05 \text{ cm}$)

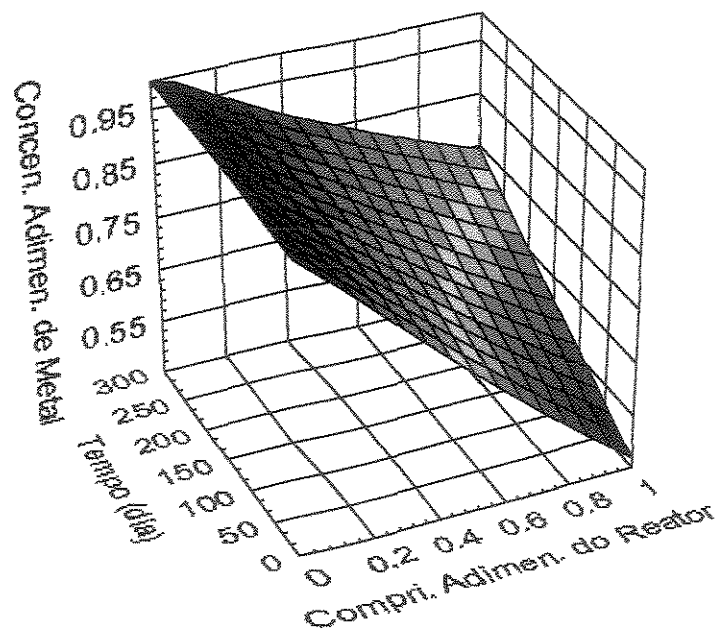


Figura 6.11: Variação da Concentração de Metal com o Tempo ao Longo do Reator ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $\text{WHSV} = 2.0$, $\text{NREATOR} = 10$, $d_p = 0.07 \text{ cm}$)

CAPÍTULO 7

Conclusões

Os resultados obtidos nas simulações, com relação às influências das variáveis do sistema, temperatura, velocidade espacial e diâmetro do catalisador, sobre a conversão total das reações e no nível de redução da atividade do catalisador, apresentaram-se em acordo com as teorias expostas ao longo do trabalho.

O aumento na temperatura do sistema levou a um aumento na conversão tanto de resíduos como de metal, e a um aumento na desativação do catalisador (figuras 6.2, 6.5, 6.6 e 6.7). O aumento na velocidade espacial do sistema (WHSV) levou a uma diminuição na conversão dos reagentes e a um aumento na desativação do catalisador (figuras 6.1, 6.6, 6.8 e 6.9). O diâmetro do catalisador não influenciou o hidrocrackeamento, já a conversão da reação de hidrodemetalização e a desativação do catalisador sofreram uma redução com o aumento no valor dessa variável (figuras 6.9, 6.10 e 6.11)..

A partir da análise das tabelas 6.3 e 6.4 vê-se que, para o caso limite onde os dois modelos de reator se aproximam de um PFR sem dispersão, tem-se uma grande concordância entre os resultados obtidos, o que confirma a boa representatividade dos resultados.

O modelo de CSTRs em série apresentou a vantagem de gerar apenas equações algébricas, de fácil resolução e implementação computacional. Já o modelo de dispersão nos levou a uma série de equações diferenciais, que necessitaram de métodos específicos de solução. Além disso, como a solução dessas equações diferenciais é um processo iterativo, fez-se necessário o conhecimento de valores iniciais para as soluções das equações nos pontos de colocação, o que dificulta a aplicação do método.

A sensibilidade, observada no sistema, aos parâmetros dos modelos, foi bastante reduzida para o caso do número de CSTRs em série e bem

mais pronunciada para o caso do número de Peclet no modelo de dispersão. Esse comportamento sugere a possibilidade do uso de um ajuste do modelo de dispersão a um conjunto de dados experimentais, visando a melhor representatividade dos resultados. O modelo de CSTRs em série se aplica muito bem nesse caso, como um instrumento de obtenção do perfil inicial de concentrações, o que também foi realizado nesse trabalho.

Cabe por fim, lembrar a necessidade da realização de um trabalho experimental futuro, objetivando a determinação dos valores das taxas de reação do sistema específico considerado, substituindo-se assim os dados obtidos da literatura que podem corresponder a situações diferentes. Além disso, deve-se formular também correlações mais seguras para os cálculos dos parâmetros hidrodinâmicos do sistema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- BEATON, W.I., BEROLACINI, R.J. Resid Hydroprocessing at Amoco. *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **33**, 281-317 (1991).
- BEGOVICH, J.M., WATSON, J.S. **Hydrodynamic Characteristic of Three-phase Fluidized Beds.** In *Fluidization*, Cambridge University Press, 1978.
- BOENING, R.E., MCDANIEL, N.K., PETERSEN, R.D. E VAN DRIESEN, R.P. Recent Data on Resid Hydrocracker. *Hydrocarbon Processing*. September (1987).
- CHANG, S.K., KANG, Y., KIM, S.D. *J. Chem. Eng. Japan*, **19**, 524 (1986)
- DAUTZERNBERG, F.M., de DEKEN, J.C. *Symposium on Developments in Hydrodemetalization Catalysts*, ACS Div. Of Petrol. Chem., Preprints pag. 8 (1985).
- ECCLES, R.M. Residue Hydroprocessing using Ebullated-Bed Reactors. *Fuel Processing Technology*, **35**, 21-38 (1993).
- FAN, L.S. Gas-Liquid-Solid Fluidization. Butterworth Publishers, 1989.
- JEAN, R.H., FAN, L.S. *Chem. Eng. Sci.*, **41**(11), 2823 (1986)
- JEAN, R.H., FAN, L.S. On the Particle Terminal Velocite in a Gas-Liquid Medium with Liquid as the Continuos Phase. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. **65**, dez (1987)
- KUBO, J. Japanese Residue HDS Process Looks Good. *The Oil and Gas Journal*, august 18, 105-108. (1975).
- MOHANTY, S., KNUZRU, D., E SARAF, N. Hydrocraking: A Review. *Fuel*. **69**, december, 1467-1473 (1990).
- MOSBY, J.F., BUTTKE, R.D., COX, J.A., E NIKOLAIDES, C. Process Characterization of Expanded-Bed Reactors in Series. *Chemical Engineering Science*, **4**, 989-995 (1986).
- MOSBY, J.F., E KHANG, S.J. Catalyst Deactivation due to Deposition of Reaction Products in Macropores during

- Hydroprocessing of Petroleum Residuals. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **25**, 437-442 (1986).
- NEUROCK, M., NIGAM, A., E TRAUTH, D. Asphaltene Pyrolysis Pathways and Kinetics: Feedstock Dependence. *AIChE Symposium Series*. **87**, 282, 72-79 (1989).
- NEWSON, E. Catalyst Deactivation due to Pore-Plugging by Reaction Products. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **14**, 1, 27-33 (1975).
- PARNAS, R.S., E ALLEN, D.T. Compound Class Modeling of Hydropyrolysis. *Chemical Engineering Science*, **43**, 10, 2845-2857 (1988).
- PEREIRA, C.J. Metal Deposition in Hydrotreating Catalysts. 1. A Regular Perturbation Solution Approach. *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 512-519 (1990).
- PEREIRA, C.J., BEECKAMAN, J.W., CHENG, W.C., E SUAREZ, W. Metal Deposition in Hydrotreating Catalysts. 2. Comparison with Experiment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **29**, 520-521 (1990).
- PEREIRA, C.J., E BEECKMAN, J.W. Modeling of Hydrodemetalation Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **28**, 422-427 (1989).
- PRAUSNITZ, J.M., REID, R.C., POLING, B.E. The Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill, 1988.
- QUANN, R.J., WARE, R.A., HUNG, C.W., WEI, J. Catalytic Hydrodemetallation of Petroleum. *Advances in Chemical Engineering*, **14**, 95-259 (1989).
- RAJAGOPALAN, K., E LUSS, D. Influence of Catalyst Pore Size on Demetallation Rate. *IND. ENG. CHEM. PROCESS DES. DEV.* **18**, 3, 450-465 (1979).
- RAMACHANDRAN, P.A., CHAUDHARI, R.V., Three-Phase Catalytic Reactions, Gordon & Breach, 1983.
- SANFORD, E.C. Mechanism of Coke Prevention by Hydrogen During Residuum Hydrocracking. "Symposium on Resid

- Upgrading. Presented*"; 205th national Meeting, American Chemical Society: Denver, CO, march 28, - april 2 (1993).
- SHIMURA, M., SHIROTO, Y., E TAKEUCHI, C. Effect of Catalyst Pore Structure on Hydrotreating of Heavy Oil. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **25**, 330-337 (1986).
- SPEIGHT, J.G. The Dessulfurization of Heavy Oils and Residue. Marcel Dekker, New York, 1981.
- TAMM, P.W., HARNSBERGER, H.F., E BRIDGE, A.G. Effects of Feed Metals on Catalyst Aging in Hydroprocessing Residuum. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **20**, 262-273 (1981).
- TUREK, F., HANISCH, R., E FLOCK, W. Investigação Experimental e Modelagem Matemática da cinética do processo de hidrocrackeamento de destilados à vácuo. *Chem. Tech.* **38**(10), 430-434 (1986).
- VAN DRIESEN, R.P., CASPERS, J., CAMPBELL, A.R. E LUNIN, G. LC_Fining Upgrades Heavy Crudes. *Hydrocarbon Processing*. May (1979).
- VILLADSEN, J.V., MICHELSEN, M.L. Solution of Differential Equation Models by Polynomial Approximation. Prentice Hall, 1978.
- VILLADSEN, J.V., STEWART, W.E. Solution of Boundary-Value Problems by Orthogonal Collocation. *Chemical Engineering Science.* **22**, 1483-1501 (1967).
- WARE, R.A., WEI, J. J. Catal., **93**, 100 (1985b)
- WARE, R.A., WEI, J. *Symposium on Developments in Hydrodemetalization Catalysts*, ACS Div. Of Petrol. Chem., Preprints pag. 62 (1985a).
- WIEHE, I.A. A Phase Separation Kinetic Model for Coke Formation. "*Symposium on Resid Upgrading Presented*"; 205th national Meeting, American Chemical Society: Denver, CO, march 28, - april 2 (1993).

APÊNDICE A

Propriedades Físicas do Óleo Processado e dos Pseudocomponentes Considerados.

1. Alimentação:

1.1 Curva de Destilação ASTM D-86:

% Destilada (em volume)	Temperatura (°C)
0.0	221.0
5.0	322.0
10.0	359.0
20.0	408.0
30.0	444.0
40.0	479.0
50.0	515.0
57.0	545.0

1.1 Propriedades Físicas e Termodinâmicas

- Densidade Padrão à 15°C (g/cm³) 0.962
- Ponto Médio de Ebulição (K) 788.19
- Peso Molecular Médio (gmol) 399.5226
- Fator Acêntrico 1.1842
- Pressão Crítica (atm) 9.3198
- Temperatura Crítica (K) 942.184
- Volume Molar Crítico (cm³/gmol) 2.550
- Densidade (g/cm³)
673 < T (K) < 773
-0.000860465 T(K) + 1.2577
- Viscosidade (Cp)
673 < T (K) < 708
-0.00171786 T(K) + 1.26747
708 < T (K) < 773
0.0575
- Constante de Henry
573 < T (K) < 773
e 50 < P (atm) < 150
-0.947863 T(K) + 1110.18

1. Gasóleo Pesado:

1.1 Curva de Destilação ASTM D-86:

% Destilada (em volume)	Temperatura (°C)
0.0	655.0
5.0	364.0
10.0	370.0
20.0	378.0
30.0	385.0
40.0	392.0
50.0	399.0
60.0	406.0
70.0	415.0
80.0	426.0
90.0	441.0
95.0	455.0

1.1 Propriedades Físicas e Termodinâmicas:

• Densidade Padrão à 15°C (g/cm ³)	0.928
• Ponto Médio de Ebulição (K)	742.3398
• Peso Molecular Médio (gmol)	355.1304
• Fator Acêntrico	1.0633
• Pressão Crítica (atm)	11.1949
• Temperatura Crítica (K)	909.1157
• Volume Molar Crítico (cm ³ /gmol)	2.045
• Densidade (g/cm ³)	673 < T (K) < 773 -0.000883539 T(K) + 1.2678
• Viscosidade (Cp)	673 < T (K) < 773

- Constante de Henry

$$-2.19116 \cdot 10^{-7} T(K)^2 +$$

$$0.000283816 T(K) - 0.0303731$$

$$708 < T(K) < 773$$

$$573 < T(K) < 773$$

$$e \ 50 < P(\text{atm}) < 150$$

$$-1.10839 T(K) + 1267.75$$

1. Diesel:

1.1 Curva de Destilação ASTM D-86:

% Destilada (em volume)	Temperatura (C)
0.0	193.0
5.0	243.0
10.0	256.0
30.0	275.0
50.0	287.0
70.0	299.0
90.0	320.0
95.0	328.0
98.0	341.0

1.1 Propriedades Físicas e Termodinâmicas:

- Densidade Padrão à 15°C (g/cm³) 0.8343
- Ponto Médio de Ebulição (K) 584.0452
- Peso Molecular Médio (gmol) 214.2464
- Fator Acêntrico 0.7269
- Pressão Crítica (atm) 16.7330
- Temperatura Crítica (K) 764.787
- Volume Molar Crítico (cm³/gmol) 1.1513

- Densidade (g/cm³)

$$673 < T \text{ (K)} < 773$$

$$-1.14136 \cdot 10^{-8} T(K)^4 +$$

$$3.23036 \cdot 10^{-5} T(K)^3 - 0.03427 T(K)^2$$

$$+ 16.1569 T(K) - 2854.3$$

- Viscosidade (Cp)

$$673 < T \text{ (K)} < 708$$

$$-1.2932 \cdot 10^{-7} T(K)^3 + 0.00028$$

$$T(K)^2 - 0.20966 T(K) - 51.4414$$

- Constante de Henry

$$573 < T \text{ (K)} < 773$$

$$e \ 50 < P \text{ (atm)} < 150$$

$$5.37483 \cdot 10^{-5} T(K)^3 - 0.11478$$

$$T(K)^2 + 78.2256 T(K) - 16521$$

APÊNDICE B

LISTAGEM DOS PROGRAMAS

Modelo de CSTRs em Série

e

Modelo de Dispersão Axial

```

INCLUDE    'FLIB.FI'
PROGRAM CSTRSERI

```

```

*****
***** ESTE PROGRAMA TEM POR OBJETIVO MODELAR UM REATOR DE LEITO *
***** EXPANDIDO COMO UMA SERIE DE N CSTRs. AS REACOES CATALÍTICAS *
***** CONSIDERADAS NO PROCESSO SERÃO AS DE HIDRODEMETALIZACAO E *
***** HIDROCRAQUEAMENTO TÉRMICO SENDO QUE SUAS TAXAS E OS DEMAIS PA *
***** RÂMETROS NECESSÁRIOS SERÃO CALCULADOS EM SUBROTINAS ESPECÍFICAS*
***** NREATOR- Numero de reatores CSTR em serie considerados.      *
***** Tempo - Tempo de operacao(hora).                             *
***** Tdia - Tempo de operacao(hora).                               *
***** TempoF - Tempo final de operacao (dia).                      *
***** XPseudocomp(1) - Fração mássica de Asfaltenos e Resinas      *
***** XPseudocomp(2) - Fração mássica de Óleos.                   *
***** XPseudocomp(3) - Fração mássica de Gasóleo na alimentação.  *
***** XPseudocomp(4) - Fração mássica de Gasóleo gerado na reação. *
***** XPseudocomp(5) - Fração mássica de Diesel.                  *
***** XPseudocomp(6) - Fração mássica de Nafta.                   *
***** XPseudocomp(7) - Fração mássica de Gases.                   *
***** XPseudocomp(8) - Fração mássica de Resíduo.                  *
***** XPseudocomp(9) - Fração mássica de Gasóleo.                 *
***** CadmbJ - Concentracao admencional do composto metálico (b) pre*
*****           sente na fase liquida que sai do CSTR "J".          *
***** CadmbI - Concentracao admencional do composto metálico (b) na *
*****           superfície do catalisador no CSTR "J".              *
***** CBOL - Concentracao de "B na alimentacao (mol/cm3).          *
***** CadmaJ - Concentracao admencional do hidrogênio (a) presente *
*****           na fase liquida que sai do CSTR "J".                *
***** CadmaI - Concentracao admencional do hidrogênio (a) na super *
*****           fície do catalisador no CSTR "J".                   *
***** CAOL - Concentracao de "A" na alimentacao (mol/cm3).         *
*****
C.....

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

```

```

INCLUDE    'FLIB.FD'

```

```

INTEGER*2 tmpday, tmpmonth, tmpyear
INTEGER*2 tmphour, tmpminute, tmpsecond, tmphund

```

```

CHARACTER*12 Arq1,Arq2,Arq3,Arq4,Arq5

```

```

COMMON/AA/dT, hT, NREATOR, Wcat
COMMON/BB/T, P
COMMON/CC/QM1, QVg, H_C, WHSV
COMMON/GG/dp

```

```

COMMON/HH/Rmol,XK0,E,C0,Rp
COMMON/LL/U1,Ug
COMMON/NN/Tempo,TETA,TETA1
COMMON/OO/XPseudocomp(10)
COMMON/RR/TempoF,DeltaT
COMMON/GGG/CB01,CadmbJ,CadmbJ__1,CadmbI,CA01,CadmaJ,CadmaJ_1,CadmaI
COMMON/III/ALFA1(50),ALFA2(50),BETA1(50),BETA2(50),BETA1reacao(50)
& ,BETA2reacao(50)
COMMON/JJJ/CA0g
COMMON/FLUIDO/XL,Utp,Umf,EPS
COMMON/MIS/PMMis,TsMis,ViscoMis,RoMis,Hlmix

```

```

IF( .NOT.SYSTEMQQ('CLS') ) THEN
    WRITE(*,*) ' SYSTEMQQ failed.'
ENDIF

```

```

CALL GETDAT(tmpyear, tmpmonth, tmpday)
CALL GETTIM(tmphour, tmpminute, tmpsecond, tmphund)
Tinicial=60*tmphour+tmpminute

```

```

CALL ENTRADA

```

```

WRITE(*,*)
WRITE(*,*) 'LEITURA DOS NOMES DOS ARQUIVOS DE RESULTADOS'
WRITE(*,*) 'ENTRE COM OS NOMES DESEJADOS PARA OS ARQUIVOS DE RESULT
&ADOS DAS SUBROTINAS INDICADAS'
WRITE(*,*)
WRITE(*,300)
READ(*,200)Arq1
WRITE(*,*)
WRITE(*,400)
READ(*,200)Arq2
WRITE(*,*)
WRITE(*,500)
READ(*,200)Arq3
WRITE(*,*)
WRITE(*,600)
READ(*,200)Arq4
WRITE(*,*)
WRITE(*,700)
READ(*,200)Arq5

OPEN(UNIT=6,FILE=Arq1)
OPEN(UNIT=7,FILE=Arq2)
OPEN(UNIT=8,FILE=Arq3)
OPEN(UNIT=9,FILE=Arq4)
OPEN(UNIT=5,FILE=Arq5)

```

C.....

C.....


```

C *****
C *                               INICIO DO PROGRAMA PRINCIPAL                               *
C *****

WRITE(6,*)'ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq1
WRITE (6,*)'Data e hora da simulacao ...'
WRITE (6, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE (6, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(7,*)' ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq2
WRITE(7,*)' Data e hora da simulacao ...'
WRITE(7, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE(7, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(8,*)' ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq3
WRITE(8,*)' Data e hora da simulacao ...'
WRITE(8, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE(8, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(9,*)' ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq4
WRITE(9,*)' Data e hora da simulacao ...'
WRITE(9, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE(9, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(5,*)' ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq5
WRITE(5,*)' Data e hora da simulacao ...'
WRITE(5, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE(5, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(7,*)'      Comp. Adm. XResiduo  XGasoleo  XDiesel  XNafta
&XGases'
WRITE(8,*)'      J      L(cm)      Ul(cm/s)  Ug(cm/s)  Utp(cm/
&s) Umf(cm/s) EPS'
WRITE(9,*)'      PMMiS      TSMiS      ViscoMiS  RoMiS  Hlmix'

XLT=0.
WRITE(7,*)NREATOR
WRITE(7,100)XLT,XPseudocomp(1),XPseudocomp(2),XPseudocomp(3),
&XPseudocomp(4),XPseudocomp(5),XPseudocomp(6),XPseudocomp(7)

XResiduo=XPseudocomp(8)
CALL MISTURA
CALL PROPRIED(1)
Tdia=0.
TETA=0.
FLAG=0.
ConSH2=0.
C0=C0/10000.      ! Conversao de C0 de ppm para g/cm3

```

```

DO WHILE (Tdia.LE.TempoF)
  IF( .NOT.SYSTEMQQ('CLS') ) THEN
    WRITE (*,*) ' SYSTEMQQ failed.'
  ENDIF
  CALL GETTIM(tmphour, tmpminute, tmpsecond, tmphund)
  perc=(TempoF-Tdia)*100./TempoF
  WRITE (*, 9003) tmphour, tmpminute, tmpsecond,perc
  Tempo=Tdia*24.
  WRITE(6,*) '      Tempo(dia) Tempo Adm. Comp. Adm. CadmbJ      .Cadm
&bI  CadmaJ      CadmaI'

  XLT=0.
  CadmbJ=1.D0
  CadmbI=1.D0
  CadmbJ_1=1.D0
  CadmaJ=0.D0
  CadmaI=0.D0
  CadmaJ_1=0.D0
c    WRITE(6,110) Tdia, TETA, XLT, CadmbJ, CadmbI, CadmaJ, CadmaI
  WRITE(6,110) CadmbJ, CadmbI
  J=1
  DO WHILE (J.LE.NREATOR)
    XJ=J
    XLT=XJ/NREATOR

C    Cálculo das frações mássicas dos pseudocomponentes
    IF (FLAG.EQ.0.) THEN
      WRITE(9,130) PMMis, TSMis, ViscoMis, RoMis, Hlmix
      CALL BMHCRAK
      CALL PROPRIED(J)
      WRITE(7,100) XLT, XPseudocomp(8), XPseudocomp(9), XPseudoc
&omp(5), XPseudocomp(6), XPseudocomp(7)
      IF (J.EQ.NREATOR) THEN
        ConvRe=(XResiduo-XPseudocomp(8))*100./XResiduo
      End If
      WRITE(8,110) XJ, XL, U1, Ug, Utp, Umf, EPS

      End IF

C    Cálculo das concentrações adimensionais dos componentes metálicos
    CALL BMHDM(J)
    If (FLAG.EQ.0.) THEN
      ConSH2=ConSH2+BETA2reacao(J)*CA01*Rp
    End If
    WRITE(6,110) Tdia, TETA, XLT, CadmbJ, CadmbI, CadmaJ, CadmaI

    J=J+1
  END DO
  FLAG=1.
  Tdia=Tdia+DeltaT
END DO

```

```
ConvMe=100.*(1.-CadmbJ)
ConcMe=CadmbJ*C0*10000.
```

C Impressão dos resultados finais da simulação

```
WRITE(5,*)
WRITE(5,*)' RESULTADOS FINAIS DO PROGRAMA MODELO1.EXE'
WRITE(5,*)
WRITE(5,150)T,P,WHSV,dp,PMMis,TsMis,ViscoMis,RoMis,Ul,Ug,XL,EPS,
&Umf,Utp,ConvRe,ConvMe,ConSH2,XPseudocomp(8),XPseudocomp(9),XPseud
&ocomp(5),XPseudocomp(6),XPseudocomp(7),ConcMe
```

C Cálculo do tempo computacional gasto

```
CALL GETTIM(tmphour, tmpminute, tmpsecond, tmphund)
Tfinal=60*tmphour+tmpminute
Tcomp=Tfinal-Tinicial
WRITE(*,*)'*****'
WRITE(*,*)'***** FIM DO PROGRAMA *****'
WRITE(*,*)'***** TEMPO DE DURACAO DA SIMULACAO *****'
WRITE(*,140)Tcomp
WRITE(*,*)'*****'
```

```
CLOSE(6)
CLOSE(7)
CLOSE(8)
CLOSE(9)
CLOSE(5)
Do 10 i=1,5
    CALL BEEPQQ(1000,1000)
    CALL SLEEPQQ(1000)
```

10 Continue

```
100 FORMAT(3X,8(F10.4))
110 FORMAT(3X,7(F10.4))
130 FORMAT(3X,5(F10.4))
140 FORMAT('*****',F4.0,' min *****')
150 FORMAT(' TEMPERATURA DE OPERACAO (K) : ',F10.4,/,
& ' PRESSAO DE OPERACAO (atm) : ',F10.4,/,
& ' VELOCIDADE ESPACIAL : ',F10.4,/,
& ' DIAMETRO DO CATALISADOR (cm) : ',F10.4,/,
& ' PESO MOLECULAR DO PRODUTO (gmol) : ',F10.4,/,
& ' TENSÃO SUPERFICIAL DO PRODUTO (dina/s) : ',F10.4,/,
& ' VISCOSIDADE DO PRODUTO (Cp) : ',F10.4,/,
& ' DENSIDADE DO PRODUTO (g/cm3) : ',F10.4,/,
& ' VELOCIDADE DO LIQUIDO (cm/s) : ',F10.4,/,
& ' VELOCIDADE DO GAS (cm/s) : ',F10.4,/,
& ' ALTURA DO LEITO (cm) : ',F10.4,/,
& ' POROSIDADE DO LEITO : ',F10.4,/,
& ' VELOCIDADE DE MINIMA FLUIDIZACAO (cm/s) : ',F10.4,/,
& ' VELOCIDADE TERMINAL DA PARTICULA (cm/s) : ',F10.4,/,
& ' CONVERSÃO DO RESIDUO5 : ',F10.4,'% ',/,
```

```

&      ' CONVERSÃO DO CONTAMINANTE (METAL)      : ',F10.4,'%',/,
&      ' CONSUMO DE HIDROGENIO (gmol/cm3)        : ',E10.4,/,
&      ' COMPOSIÇÃO DO PRODUTO',/,
&      ' Fracao Massica de Residuo               : ',F10.4,/,
&      ' Fracao Massica de Gasoleo               : ',F10.4,/,
&      ' Fracao Massica de Diesel                : ',F10.4,/,
&      ' Fracao Massica de Nafta                 : ',F10.4,/,
&      ' Fracao Massica de Gases                 : ',F10.4,/,
&      ' Concentração de Metal (ppm)             : ',F10.4)

200  FORMAT (A)
300  FORMAT ( ' SUBROTINA HDM      : ',\ )
400  FORMAT ( ' SUBROTINA HCRAK   : ',\ )
500  FORMAT ( ' SUBROTINA PROPRIED : ',\ )
600  FORMAT ( ' SUBROTINA MISTURA : ',\ )
700  FORMAT ( ' SUBROTINA SAIDA    : ',\ )

9001  FORMAT (I4, '/', I2.2, '/', I4.4)
9002  FORMAT (I4.2, ':', I2.2, ':', I2.2)
9003  FORMAT (I4.2, ':', I2.2, ':', I2.2, 5X, F6.2, ' %')
      STOP
      END

```

SUBROUTINE ENTRADA

```

C *****
C *  ESTA SUBROTINA TEM COMO OBJETIVO A LEITURA DAS CONDIÇÕES DE *
C *  PROCESSAMENTO E OS DEMAIS DADOS NECESSÁRIOS PARA A EXECUÇÃO *
C *  DO PROGRAMA CSTRSERI.FOR. OS PARAMETROS DE ENTRADA DA SUBRO- *
C *  TINA SÃO:
C *
C *  dT      - Diâmetro do reator(cm).
C *  hT      - Altura do reator(cm).
C *  Wcat     - Massa de catalisador presente no reator(cm).
C *  T       - Temperatura do sistema(K).
C *  P       - Pressão do sistema(atm).
C *  QM1      - Vazão mássica do líquido(Kg/h).
C *  QV1      - Vazão volumetrica do gás nas CNTP(Nl/h).
C *  H_C      - Relação hidrogênio/carga (Nl/l).
C *  Espécie 1 - Hidrogênio.
C *  Espécie 2 - Óleo bruto.
C *  Tc(i)    - Temperatura crítica da espécie i(K).
C *  Pc(i)    - Pressão crítica da espécie i(atm).
C *  W(i)     - Fator acêntrico da espécie i.
C *  PM(i)    - Peso molecular da espécie i(gmol).
C *  Rog      - Densidade do gás nas CNTP(g/cm3).
C *  H1       - Constante de Henry para o hidrogênio.
C *  Tel      - Temperatura de ebulição do óleo(K).
C *  R        - Constante dos gases(atm.cm3/gmol.K).
C *  g        - gravidade(cm/s2).
C *  VMACROP0 - Volume inicial dos macroporos(cm3).
C *  VMICROP0 - Volume inicial dos microporos(cm3).
C *  Ros      - Densidade esquelética do catalisador(g/cm3).
C *  Rmol     - Raio medio da molecula de reagente(A).
C *  Rm0      - Raio inicial do microporo(A).
C *  TAU      - Tortuosidade do catalisador.
C *  Rod      - Densidade do depósito(g/cm3).
C *  Rop      - Densidade picnométrica do catalisador(g/cm3).
C *  dp       - Diâmetro da partícula de catalisador(cm).
C *  XLd      - Comprimento do caminho difucional(cm).
C *  dp       - Diâmetro da partícula de catalisador(cm).
C *  XK0      - Fator pré-exponencial da constante da taxa(cm/s)*
C *  E        - Energia de ativação da reação(Kcal/gmol).
C *  C0       - Concentração inicial do reagente(ppm).
C *  Rmol     - Raio da molecula do reagente(A).
C *****

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (PI=3.14159265)
CHARACTER*12 Arq0

```

```

COMMON/AA/dT,hT,NREATOR,Wcat
COMMON/BB/T,P
COMMON/CC/QM1,QVg,H_C,WHVS
COMMON/DD/Tc(10),Pc(10),W(10)1,PM(10)

```

```

COMMON/EE/Tel(10)
COMMON/FF/VMACROP0,VMICROP0,Rm0,TAU,Rod,Rop
COMMON/GG/dp
COMMON/HH/Rmol,XK0,E,C0,Rp
COMMON/JJ/Dab(2,50)
COMMON/LL/U1,Ug
COMMON/MM/Ap,Thiele,ETA0,TEMP1,TEMP2
COMMON/NN/Tempo,TETA,TETA1
COMMON/OO/XPseudocomp(10)
COMMON/PP/XKh0,Eh
COMMON/QQ/Viscosidade(10),Ts(10),H1(10),Densi(10)
COMMON/RR/TempoF,DeltaT

```

```

c  Leitura dos nomes dos arquivos utilizados no programa
WRITE(*,*) 'LEITURA DO NOME DO ARQUIVO DE ENTRADA '
WRITE(*,300)
READ(*,200)Arq0
OPEN(UNIT=5,FILE=Arq0)
REWIND(5)

READ(5,*)
READ(5,*)
C  Leitura dos parâmetros do modelo de CSTRs em série
READ(5,*)
READ(5,90)NREATOR
READ(5,100)TempoF
READ(5,100)DeltaT
C  Leitura das condições de operação e dimensões do sistema
READ(5,*)
READ(5,100)dT
READ(5,100)hT
READ(5,100)Wcat
READ(5,*)
READ(5,100)T
READ(5,100)P
READ(5,*)
READ(5,100)WHSV
READ(5,100)H_C
C  Leitura das propriedades do Hidrogênio
READ(5,*)
READ(5,100)Tc(10)
READ(5,100)Pc(10)
READ(5,100)W(10)
READ(5,100)PM(10)
C  Leitura das propriedades do catalisador
READ(5,*)
READ(5,100)VMACROP0
READ(5,100)VMICROP0
READ(5,100)Rm0
READ(5,100)TAU
READ(5,100)Rod
READ(5,100)Rop

```

```

      READ(5,*)
c      READ(5,100)dp
C      Leitura das propriedades médias dos contaminantes metálicos presentes
no óleo
      READ(5,*)
      READ(5,110)XK0
      READ(5,100)E
      READ(5,100)C0
      READ(5,100)Rmol
C      Leitura das propriedades físicas dos pseudo-componentes considerados
C      no modelo
      READ(5,*)
      READ(5,*)
      i=1
      DO WHILE (i.LE.9)
        READ(5,*)
        READ(5,100)XPseudocomp(i)
        READ(5,100)Tel(i)
        READ(5,100)PM(i)
        READ(5,100)Tc(i)
        READ(5,100)Pc(i)
        READ(5,100)W(i)
        i=i+1
      END DO
      i=0
C      Cálculo das propriedades físicas dependentes da temperatura do sistema
C      As correlações abaixo foram obtidas a partir de simulações no HYSIM
C      Faixa de validade : P=110 atm , 400 < T < 500.
C      RESÍDUO
      Densi(8)=-0.000860465*T+1.2577          ! densidade em g/cm3
      If ((T.GE.673.15).AND.(T.LE.708.15)) Then
        Viscosidade(8)=-0.00171786*T+1.26747      ! viscosidade em Cp
      Else
        Viscosidade(8)=0.0575
      End If
      Ts(8)=-0.0495506*T+44.7715              ! Tensão superficial em dina/cm
      H1(8)=-0.947863*T+1110.18              ! Constante de Henry
C      GASÓLEO PESADO
      Densi(9)=-0.000905911*T + 1.26847
      If ((T.GE.673.15).AND.(T.LE.686.)) Then
        Viscosidade(9) = -0.002241 * T + 1.60011
      Else
        Viscosidade(9)=-3.66564E-005 * T + 0.0849982
      End If
c      Viscosidade(9)=-2.19116D-7*T**2+0.000283816*T-0.0303731
      Ts(9)=-0.0520142*T+45.573
      H1(9)=-1.10839*T+1267.75
C      DIESEL
      Densi(5)=-2500.57+14.2921*T-0.0306194*T**2+2.91516D-5*T**3-1.04072
&      D-8*T**4
      Viscosidade(5)=8.52454-0.0366921*T+5.29629D-5*T**2-2.54828D-8*T**3
      Ts(5)=-0.0465418*T+35.3772

```

H1(5)=5.37483D-5*T**3-0.114787*T**2+78.2256*T-16521.1

C Os pseudocomponentes abaixo não são considerados no cálculo das
C propriedades de mistura por se encontrarem no estado gasoso nas con-

dições

C de operação

C NAFTA

Densi(6)=0001.0000

Viscosidade(6)=0001.0000

Ts(6)=0000.0000

H1(6)=0001.0000

C GASES

Densi(7)=0001.0000

Viscosidade(7)=0001.0000

Ts(7)=0000.0000

H1(7)=0001.0000

C Leitura dos dados usados no modelo de hidrocrackeamento

READ(5,*)

READ(5,110)XKh0

READ(5,110)Eh

CLOSE(5)

90 FORMAT(20X,I4)

100 FORMAT(20X,F10.5)

110 FORMAT(20X,E10.5)

120 FORMAT(I4)

130 FORMAT(F10.5)

200 FORMAT(A)

300 FORMAT(' NOME DO ARQUIVO DE ENTRADA : ',\)

400 FORMAT(' TEMPERATURA DE OPERACAO : ',\)

500 FORMAT(' NUMERO DE REATORES : ',\)

600 FORMAT(' VELOCIDADE ESPACIAL : ',\)

700 FORMAT(' DIAMETRO DA PARTICULA : ',\)

RETURN

END


```

SUBROUTINE BMHCRAK
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (ERRO=1.D-4)
DIMENSION Temp1(10),Temp2(10)

```

```

COMMON/AA/dT,hT,NREATOR,Wcat
COMMON/OO/XPseudocomp(10)

```

C Solução do balanço de massa da reação de hidrocraqueamento térmico

```

Do 10 i=1,9
    Temp1(i)=0.
    Temp2(i)=Xpseudocomp(i)
10 Continue
    FlaG=0.
    Do While (Flag.EQ.0.)
        Flag=1.
        CALL HCRAK
        i=1
        Do While (i.LE.9)
            Teste=ABS(XPseudocomp(i)-Temp1(i))
            If (Teste.GE.Erro) Flag=0.
            Temp1(i)=XPseudocomp(i)
            i=i+1
        End Do
        CALL MISTURA
        If (Flag.EQ.0.) Then
            DO 20 i=1,9
                Xpseudocomp(i)=Temp2(i)
20         Continue
        End If
    End Do

100 FORMAT(3X,6(F8.4))
    RETURN
    STOP
    END

```

```

*****
****
*****
****

```

```

SUBROUTINE BMHDM(J)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (ERRO=1.D-4)

COMMON/AA/dT,hT,NREATOR,Wcat 1

```

```

COMMON/HH/Rmol,XK0,E,C0,Rp
COMMON/NN/Tempo,TETA,TETA1
COMMON/GGG/CB01,CadmbJ,CadmbJ__1,CadmbI,CA01,CadmaJ,CadmaJ__1,CadmaI
COMMON/III/ALFA1(50),ALFA2(50),BETA1(50),BETA2(50),BETA1reacao(50)
& ,BETA2reacao(50)

```

C Solução do balanço de massa da reação de hidrodemetalização catalítica

```

TESTE=1.
DO WHILE (TESTE.GE.ERRO)
  CadmTESTE=CadmbI
  CALL HDM1(J)
  CALL HDM2
  CadmbJ=CadmbJ__1-ALFA1(J)*Rp
  CadmbI=CadmbJ-Rp*ALFA2(J)
  TESTE=ABS(CadmbI-CadmTESTE)
END DO

```

C Cálculo das concentrações adimensionais de hidrogênio

```

CadmaJ=BETA1(J)*(1.+BETA2(J)*CadmaJ__1-BETA1reacao(J)*Rp)
CadmaI=CadmaJ-BETA2reacao(J)*Rp

```

```

CadmbJ__1=CadmbJ
CadmaJ__1=CadmaJ

```

```

RETURN
STOP
END

```

```

SUBROUTINE HCRAK
C *****
C * ESTE PROGRAMA CACULA O RENDIMENTO DO HIDROCRAQUEAMENTO DE *
C * ÓLEOS PESADOS COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA, REPRODUZINDO OS *
C * RESULTADOS DO ARTIGO "Process Characterization of Expanded- *
C * Bed Reactors in series". Os parâmetros de entrada e saída do *
C * programa são:
C * TF - Temperatura usada no processo (F)
C * TK - Temperatura usada no processo (K)
C * TR - Temperatura usada no processo (R)
C * TAU - Tempo de residencia do reator
C * XKh - Fator pre-exponencial da equacao de Arheniuos (1/s)
C * Eh - Energia de ativacao da reacao de hidrocrackeamento
C * térmico (Btu/lbmol)
C * XK - Constante da reacao hidrocrackeamento de "B" a "A1"
C * ,todas as outras constantes de reacao foram postas
C * em funcao desta.
C * NREATOR - Número de reatores em série
C *****
C.....
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (PI=3.14159265)

COMMON/AA/dT,hT,NREATOR,Wcat
COMMON/BB/T,P
COMMON/CC/QM1,QVg,H_C,WHSV
COMMON/OO/XPseudocomp(10)
COMMON/PP/XKh0,Eh
COMMON/MIS/PMmis,Tsmis,Viscomis,RoMis,Hlmix
QM1=WHSV*Wcat ! Vazão mássica de líquido (Kg/h)
TAU=(hT*PI*dT**2/4.)/(QM1*1000./RoMis)
TAU=TAU/NREATOR
TR=(9./5.)*T
TF=TR-459.67
A=LOG(TAU*XKh0)
XKh=EXP(A-Eh/(TR*1.9872))
Ra1=1.+1.76*XKh
Ra2=1.+0.52*XKh
Rb=1.+2.08*XKh
Rc=1.+38.23*XKh
C-----
XPseudoComp(1)=XPseudocomp(1)/Rb
C-----
XPseudoComp(2)=XPseudocomp(2)/Rc
C-----
XPseudoComp(3)=XPseudocomp(3)/Ra1
C-----
XPseudoComp(4)=XPseudocomp(4)/Ra2+XKh*XPseudocomp(1)/(Ra2*
& Rb)+20.6*XKh*XPseudocomp(2)/(Ra2*Rc)
C-----
XPseudocomp(5)=XPseudocomp(5)+(1.27*XPseudocomp(3)+0.24*

```

```

&          XPseudocomp(4)+0.69*XPseudocomp(1)+13.4*
&          XPseudocomp(2))*XKh
C-----
XPseudocomp(6)=XPseudocomp(6)+(0.44*XPseudocomp(3)+0.24*
&          XPseudocomp(4)+0.21*XPseudocomp(1)+3.40*
&          XPseudocomp(2))*XKh
.
C-----
XPseudocomp(7)=XPseudocomp(7)+(0.05*XPseudocomp(3)+0.04*
&          XPseudocomp(4)+0.18*XPseudocomp(1)+0.83*
&          XPseudocomp(2))*XKh
C-----
XPseudocomp(8)=XPseudocomp(1)+XPseudocomp(2)
C-----
XPseudocomp(9)=XPseudocomp(3)+XPseudocomp(4)
C-----

C.....

RETURN
STOP
END

```

SUBROUTINE MISTURA

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

COMMON/DD/TC(10),Pc(10),W(10),PM(10)

COMMON/OO/XPseudocomp(10)

COMMON/QQ/Viscosidade(10),Ts(10),H1(10),Densi(10)

COMMON/MIS/PMMis,TsMis,ViscoMis,RoMis,Hlmix

XTotal=0.

Do 10 i=5,9

 If ((i.NE.6).AND.(i.NE.7)) Then

 XTotal=XTotal+XPseudocomp(i)

 End If

10 Continue

PMMis=0.

TsMis=0.

ViscoMis=0.

RoMis=0.

Hlmix=0.

i=5

Do While (i.LE.9)

 If ((i.NE.6).AND.(i.NE.7)) Then

 PMMis=PMMis+XPseudocomp(i)*PM(i)/XTotal

 TsMis=TsMis+XPseudocomp(i)*Ts(i)/XTotal

 ViscoMis=ViscoMis+XPseudocomp(i)*DLOG(Viscosidade(i))/

&

 XTotal

 RoMis=RoMis+(XPseudocomp(i)/XTotal)/Densi(i)

 Hlmix=Hlmix+XPseudocomp(i)*DLOG(H1(i))/XTotal

 End If

 i=i+1

End Do

ViscoMis=DEXP(ViscoMis)

RoMis=1./RoMis

Hlmix=DEXP(Hlmix)

Return

Stop

End

SUBROUTINE PROPRIED(J)

```

C *****
C *  ESTA SUBROTINA TEM POR OBJETIVO ESTIMAR AS PROPRIEDADES E OS *
C *  PARAMETROS NECESSARIOS PARA SIMULACAO DO  HIDROPROCESSAMENTO *
C *  DE UM OLEO PESADO OU UM RESIDUO EM REATOR DE LEITO EXPANDIDO. *
C *    Ug      - Velocidade superficial do gas (cm/s).          *
C *    dT      - Diametro do reator (cm).                        *
C *    Densi   - Densidade da fase liquido (g/cm3).             *
C *    ST      - Tensao superficial da fase liquida (dina/cm).   *
C *    MiL     - Viscosidade da fase liquida (g/cm/s).          *
C *    Dab(i)  - Coeficiente de difusao da espécie na fase líquida *
C *              (cm2/s).                                         *
C *    1       - Hidrogênio.                                       *
C *    2       - Organometálico.                                   *
C *    dp      - Diametro da partícula de catalisador (cm).      *
C *    Rop     - Densidade do catalisador (g/cm3).               *
C *    Klab    - Coeficiente global de transferência gás-líquido(1/s)
C *    Ksas    -
C *****

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

PARAMETER (PI=3.14159265)

PARAMETER (R=82.05700)

PARAMETER (g=9.80665D2)

DIMENSION Ksas(2)

COMMON/AA/dT,hT,NREATOR,Wcat

COMMON/BB/T,P

COMMON/CC/QM1,QVg,H_C,WHSV

COMMON/DD/Tc(10),Pc(10),W(10),PM(10)

COMMON/EE/Tel(10)

COMMON/FF/VMACROP0,VMICROP0,Rm0,TAU,Rod,Rop

COMMON/GG/dp

COMMON/HH/Rmol,XK0,E,C0,Rp

COMMON/JJ/Dab(2,50)

COMMON/LL/U1,Ug

COMMON/GGG/CB01,CadmbJ,CadmbJ_1,CadmbI,CA01,CadmaJ,CadmaJ_1,CadmaI

COMMON/MIS/PMMis,TsMis,ViscoMis,RoMis,Hlmix

COMMON/III/ALFA1(50),ALFA2(50),BETA1(50),BETA2(50),BETA1reacao(50)

& ,BETA2reacao(50)

COMMON/JJJ/CA0g

COMMON/FLUIDO/XL,Utp,Umf,EPS

DOUBLE PRECISION Ksas,Klab

```

C *****
C *          ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES          *
C *****

```

```

C *****1*****

```

```

C      * Calculo dos fatores de compressibilidade do hidrogênio
C      * nio puro nas condições de operação usando a equação*
C      * de estado de Peng-Robinson.

```

```

C      *****

```

```

      Bp=0.0778*R*Tc(10)/Pc(10)
      Xk=0.37464+1.54226*W(10)-0.26992*W(10)**2
      alfa=(1+Xk*(1-SQRT(T/Tc(10))))**2
      Ap=0.45724*(R*Tc(10))**2*alfa/Pc(10)
      Apr=Ap*P/(R*T)**2
      Bpr=Bp*P/(R*T)
      AZ=(Bpr-1.)
      BZ=(Apr-3.*Bpr**2-2.*Bpr)
      CZ=-(Apr*Bpr-Bpr**2-Bpr**3)
      CALL RAIZES(AZ,BZ,CZ,Zpr)
      Z=Zpr
      V=Z*R*T/P

```

```

C      Cálculo das vazões, das concentrações e das velocidades
C      nas condições de operação.

```

```

C.....

```

```

      CA0g=1./V      ! Concentração do hidrogênio na fase gasosa (mol/cm3)
      CA0l=CA0g/Hlmix ! Concentração inicial do hidrogênio na fase líquida

```

mol/cm3)

```

      CB0l=CO/5139.44892472 ! Concentração de compostos metálicos em mol

```

/cm3

```

      QMl=WHSV*Wcat ! Vazão mássica de líquido (Kg/h)

```

```

      QVl=(QMl*1000./RoMis) ! Vazão de líquido nas condições de operação

```

(cm3/h)

```

      QVg=QVl*H_C/1000. ! Vazão volumétrica de gás nas CNTPs (Nl/h)

```

```

      QVg=1000.*QVg*T/(P*273.15*Z) ! Vazão de gás nas condições de operação

```

(cm3/h)

```

      Ug=QVg/(PI*dT**2/4.)

```

```

      Ug=Ug/3600. ! Velocidade do gás (cm/s)

```

```

      Ul=QVl/(PI*dT**2/4.)

```

```

      Ul=Ul/3600. ! Velocidade do líquido (cm/s)

```

```

C      Coeficiente de difusão binária do hidrogênio no líquido

```

```

C      Wilke-Chang (cm2/s)

```

```

      Dab(1,J)=7.4D-8*PMMis**0.5*T/(ViscoMis*28.43521**0.6)

```

```

C      Coeficiente de difusão binária dos componentes metálicos no líquido

```

```

C      Stokes-Einstein (cm2/s)

```

```

      Dab(2,J)=1.38D-23*T*1.D4/(6.*PI*ViscoMis*Rmol*1.D-11)

```

```

C      Diametro efetivo do catalisador : diametro de uma esfera com o

```

```

C      mesmo volume do catalisador

```

```

      dec=dp ! Catalisador esferico

```

```

C      Esfericidade : area de uma esfera com o mesmo volume da particula

```

```

C      / area da particula

```

esf=1. ! Catalisador esferico

```
C *****
C      *          CALCULO DOS PARAMETROS PARA          *
C *    LEITO FLUIDIZADO GAS-LIQUIDO-SOLIDO (TRIFASICO)  *
C *****
```

Frg=Ug**2/(dp*g)

```
C      Calculo da velocidade terminal das particulas(cm/s)
C      Jean and Fan(1987)
C      Regime de Stokes
      Utpsg=g*dp**2*(Rop-RoMis)/(18.*ViscoMis)
      Repsg=Utpsg*RoMis*dp/ViscoMis
      IF (Repsg.LT.0.4) GO TO 10
C      Regime intermediario
      Utpsg=(0.0178*g**2*(Rop-RoMis)**2/(RoMis*ViscoMis))**(1./3.)*dp
      Repsg=Utpsg*RoMis*dp/ViscoMis
      IF (Repsg.LT.500.) GO TO 20
C      Regime de Newton
      Utpsg=(3.1*dp*g*(Rop-RoMis)/RoMis)**(1./2.)
      Repsg=Utpsg*RoMis*dp/ViscoMis
10    CONTINUE
20    CONTINUE
```

Utp=Utpsg*(1.-0.518*Frg**0.31*((Rop-RoMis)/RoMis)**(-0.509))
Rep=Utp*RoMis*dp/ViscoMis

```
C      Velocidade do líquido de mínima fluidização(cm/s)
C      Begovich and Watson(1978)
      Umfsg=0.729*dp**1.82*(RoMis*(Rop-RoMis))**0.94/(RoMis*ViscoMis)
      Remfsg=Umfsg*dp*RoMis/ViscoMis
      IF (Remfsg.LT.10.) GO TO 25
      IF ((Remfsg.GE.10.).AND.(Remfsg.LT.200)) THEN
        Umfsg=Umfsg*(-0.182786*DLOG10(Remfsg)+1.39139)
      ELSE
        Umfsg=Umfsg*(1.04464D-6*Remfsg-0.000988988*Remfsg+0.584)
      END IF
25    CONTINUE
      Umf=Umfsg*(1.-Ug**0.436*ViscoMis**0.227*dp**0.598*(Rop-RoMis)**
&      (-0.305))
      Remf=Umf*dp*RoMis/ViscoMis
```

```
C      Porosidade e expansao do leito
C      Altura do leito
```

```
C      Porosidade do leito
C      Jean and Fan (1986)
```

```
IF (Repsg.LT.0.2) THEN
  XN=4.65+20.*dp/dT
ELSE IF (Repsg.LT.1.) THEN 3
```



```

      XN=(4.4+18.*dp/dT)*Repsg**(-0.03)
      ELSE IF (Repsg.LT.200.) THEN
        XN=(4.4+18.*dp/dT)*Repsg**(-0.1)
      ELSE IF (Repsg.LT.500) THEN
        XN=4.4*Repsg**(-0.1)
      ELSE
        XN=2.4
      END IF
      RUmf=Umf/Umfsg
      Y=-0.08869*((dp/dT)*(Rop/(Rop-RoMis))**3)**(-0.896)
      Ultemp=Ul*RUmf**(Y)
      EPS=(Ultemp/Utpsg)**(1./XN)

C      Holdup de líquido e sólido
      EPSltemp=1.-9.7*(350.+Rep**1.1)**(-0.5)*(RoMis*Ug**4/(g*TSMis)**
&      0.092)
      EPSl=EPSltemp*(Ul/Utp)**(1./XN)
      EPSs=1.-EPS

C      Expansão do leito
      XL=Wcat*1000./(Rop*(1.-EPS)*PI*dT**2/4.)

C Transferência de massa gás-líquido

      Klab=1597.*Ug**0.68*Ul**0.63*dp**1.21

C Transferência de massa líquido-sólido
C Calderbank (1967)

C      Wc : Massa de catalisador por unidade de volume do reator
      Wc=Rop*(1.-EPS)
      as=6.*Wc/(Rop*dec)

      DO 30 i=1,2
        Ksas(i)=((Dab(i,J)*0.245/dp)*(dp**3*RoMis*(Rop-RoMis)*g/ViscoMis
&      **2)**0.323*((Rop-RoMis)/RoMis)**0.3*(ViscoMis/(RoMis*Dab(i,J)))
&      **0.4)*as
30      CONTINUE

C      Cálculo das constantes adimensionais usadas no programa
      ALFA1(J)=(1.-EPS)*XL/(Ul*NREATOR*CB01)
      ALFA2(J)=(1.-EPS)/(Ksas(2)*CB01)

      BETA1(J)=Klab/(Klab+(Ul*NREATOR/XL))
      BETA2(J)=Ul*NREATOR/(XL*Klab)

      BETA1reacao(J)=(1.-EPS)/CA01
      BETA2reacao(J)=(1.-EPS)/(Ksas(1)*CA01)

      RETURN
      STOP
      END

```

```

C *****
C * Subrotina para calcular as raizes da equacao *
C *      de estado de Peng-Robinson em Z      *
C *****
C
SUBROUTINE RAIZES (AZ,BZ,CZ,Zpr)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  Zpr=1.
10  X=Zpr
    Aux=X**3+AZ*X**2+BZ*X+CZ
    X=Zpr+0.0001
    Aux1=Zpr
    Aux2=X**3+AZ*X**2+BZ*X+CZ
    Zpr=Aux1-0.0001*Aux/(Aux2-Aux)
    TESTE=ABS((Aux1-Zpr)/Zpr)
    If (ABS((Aux1-Zpr)/Zpr).GT.0.001) GO TO 10
Return
STOP
End

```

```

INCLUDE      'FLIB.FI'
PROGRAM PRFDISP

```

```

*****
***** ESTE PROGRAMA TEM POR OBJETIVO MODELAR UM REATOR DE LEITO *
***** EXPANDIDO COMO UM PFR COM DISPERSÃO AXIAL. AS REACOES CATALIT*
***** ICAS CONSIDERADAS NO PROCESSO SERAO AS DE HIDRODEMETALIZA *
***** CAO e HIDROCRAQUEAMENTO TÉRMICO SENDO QUE SUAS TAXAS E OS DEMA *
***** IS PARÂMETROS NECESSARIOS SERAO CALCULADOS EM SUBROTINAS ESPECI*
***** FICAS *
***** NREATOR- Numero de reatores CSTR em serie considerados. *
***** Tempo - Tempo de operacao(hora). *
***** TempoF - Tempo final de operacao (dia). *
***** XPseudocomp(1) - Fração mássica de Asfaltenos e Resinas *
***** XPseudocomp(2) - Fração mássica de Óleos. *
***** XPseudocomp(3) - Fração mássica de Gasóleo na alimentação. *
***** XPseudocomp(4) - Fração mássica de Gasóleo gerado na reação. *
***** XPseudocomp(5) - Fração mássica de Diesel. *
***** XPseudocomp(6) - Fração mássica de Nafta. *
***** XPseudocomp(7) - Fração mássica de Gases. *
***** XPseudocomp(8) - Fração mássica de Resíduo. *
***** XPseudocomp(9) - Fração mássica de Gasóleo. *
***** CadmbJ - Concentracao admencional do composto metálico (b) pre*
***** sente na fase liquida que sai do CSTR "J". *
***** CadmbI - Concentracao admencional do composto metálico (b) na *
***** superfície do catalisador no CSTR "J". *
***** CBOL - Concentracao de "B na alimentacao (mol/cm3). *
***** CadmaJ - Concentracao admencional do hidrogênio (a) presente *
***** na fase liquida que sai do CSTR "J". *
***** CadmaI - Concentracao admencional do hidrogênio (a) na super *
***** fície do catalisador no CSTR "J". *
***** CAOL - Concentracao de "A" na alimentacao (mol/cm3). *
*****
C.....

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

```

```

INCLUDE      'FLIB.FD'

```

```

INTEGER*2 tmpday, tmpmonth, tmpyear
INTEGER*2 tmphour, tmpminute, tmpsecond, tmphund

```

```

CHARACTER*12 Arq1,Arq2,Arq3,Arq4,Arq5

```

```

COMMON/AA/dT,hT,N,NT,Wcat
COMMON/BB/T,P
COMMON/CC/QM1,QVg,H_C,WHSV
COMMON/GG/dp

```

```

COMMON/HH/Rmol,XK0,E,C0,Rp
COMMON/LL/Ul(20),Ug(20)
COMMON/NN/Tempo,TETA,TETA1
COMMON/OO/XPseudocomp(20,20)
COMMON/RR/TempoF,DeltaT
COMMON/GGG/CB01,CadmbJ(20),CadmbI(20),CA01,CadmaJ(20),CadmaI(20)
COMMON/III/ALFA1(20),ALFA2(20),BETA1(20),BETA2(20),BETA1reacao(20)
& ,BETA2reacao(20)
COMMON/JJJ/CA0g
COMMON/FLUIDO/XL,Utp(20),Umf(20),EPS(20),Pe
COMMON/MIS/PMMis(20),Tsmis(20),ViscoMis(20),RoMis(20),Hlmix(20)
COMMON/DERI/DIF1(20),DIF2(20),DIF3(20),ROOT(20)

IF( .NOT.SYSTEMQQ('CLS') ) THEN
    WRITE(*,*) ' SYSTEMQQ failed.'
ENDIF

CALL GETDAT(tmpyear, tmpmonth, tmpday)
CALL GETTIM(tmphour, tmpminute, tmpsecond, tmphund)
Tinicial=60*tmphour+tmpminute

CALL ENTRADA

WRITE(*,*)
WRITE(*,*) 'LEITURA DOS NOMES DOS ARQUIVOS DE RESULTADOS'
WRITE(*,*) 'ENTRE COM OS NOMES DESEJADOS PARA OS ARQUIVOS DE RESULT
&ADOS DAS SUBROTINAS INDICADAS'
WRITE(*,*)
WRITE(*,300)
READ(*,200)Arq1
WRITE(*,*)
WRITE(*,400)
READ(*,200)Arq2
WRITE(*,*)
WRITE(*,500)
READ(*,200)Arq3
WRITE(*,*)
WRITE(*,600)
READ(*,200)Arq4
WRITE(*,*)
WRITE(*,700)
READ(*,200)Arq5

OPEN(UNIT=6,FILE=Arq1)
OPEN(UNIT=7,FILE=Arq2)
OPEN(UNIT=8,FILE=Arq3)
OPEN(UNIT=9,FILE=Arq4)
OPEN(UNIT=5,FILE=Arq5)

```

C.....

```

C.....
C *****
C *
C *****
C *****

WRITE(6,*)'ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq1
WRITE (6,*)'Data e hora da simulacao ...'
WRITE (6, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE (6, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(7,*)'ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq2
WRITE (7,*)'Data e hora da simulacao ...'
WRITE (7, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE (7, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(8,*)'ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq3
WRITE (8,*)'Data e hora da simulacao ...'
WRITE (8, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE (8, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(9,*)'ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq4
WRITE (9,*)'Data e hora da simulacao ...'
WRITE (9, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE (9, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(5,*)'ARQUIVO DE RESULTADOS ',Arq5
WRITE (5,*)'Data e hora da simulacao ...'
WRITE (5, 9001) tmpday, tmpmonth, tmpyear
WRITE (5, 9002) tmphour, tmpminute, tmpsecond

WRITE(6,*)'      Tempo(dia)  Tempo Adm.  Comp. Adm.  CadmbJ      Cadm
&bI  CadmaJ      CadmaI'

WRITE(7,*)'      Comp. Adm.  XResiduo  XGasoleo  XDiesel  XNafta
&XGases'
WRITE(8,*)'      J      L(cm)      Ul(cm/s)  Ug(cm/s)  Utp(cm/
&s) Umf(cm/s) EPS'
WRITE(9,*)'      PMMiS      TsMis      ViscoMis  RoMis  Hlmix'

XResiduo=XPseudocomp(8)
Tdia=0.
TETA=0.
ConSH2=0.
C0=C0/10000.      ! Conversao de C0 de ppm para g/cm3

CALL PERFILini

```

```
Write(*,*)'Peclet ?'
```

```
Read(*,*)Pe
```

```
CALL BMHCRAK
```

```
Do i=1,NT
```

```
    WRITE(7,100)ROOT(i),XPseudocomp(8,i),XPseudocomp(9,i),  
&    XPseudocomp(5,i),XPseudocomp(6,i),XPseudocomp(7,i)  
End Do
```

```
Do While (Tdia.LE.TempoF)
```

```
    IF( .NOT.SYSTEMQQ('CLS') ) THEN
```

```
        WRITE (*,*) ' SYSTEMQQ failed.'
```

```
    ENDIF
```

```
    CALL GETTIM(tmphour, tmpminute, tmpsecond, tmphund)
```

```
    perc=(TempoF-Tdia)*100./TempoF
```

```
    WRITE (*, 9003) tmphour, tmpminute, tmpsecond,perc
```

```
    Tempo=Tdia*24.
```

```
    XLT=0.
```

```
    CALL BMHDM
```

```
    i=1
```

```
    Do While (i.LE.NT)
```

```
        Write(6,110)Tdia,ROOT(i),CadmbJ(i),CadmbI(i)
```

```
        i=i+1
```

```
    End Do
```

```
Tdia=Tdia+DeltaT
```

```
END DO
```

C Impressão dos resultados finais da simulação

```
ConvMe=100.*(1.-CadmbJ(NT))
```

```
ConcMe=CadmbJ(NT)*C0*10000.
```

```
ConvRe=(XPseudocomp(8,1)-XPseudocomp(8,NT))*100./XPseudocomp(8,1)
```

```
CONSH2=1.
```

```
WRITE(5,*)
```

```
WRITE(5,*)' RESULTADOS FINAIS DO PROGRAMA MODELO1.EXE'
```

```
WRITE(5,*)
```

```
WRITE(5,150)T,P,WHSV,dp,PMMis(NT),Tsmis(NT),ViscoMis(NT),RoMis(NT)  
&,Ul(NT),Ug(NT),XL,EPS(NT),Umf,Utp,ConvRe,ConvMe,Consh2,XPseudocomp  
&(8,NT),XPseudocomp(9,NT),XPseudocomp(5,NT),XPseudocomp(6,NT),  
&XPseudocomp(7,NT)
```

C Cálculo do tempo computacional gasto

```
CALL GETTIM(tmphour, tmpminute, tmpsecond, tmphund)
```

```
Tfinal=60*tmphour+tmpminute
```

```
Tcomp=Tfinal-Tinicial
```

```
WRITE(*,*)'*****'
```

```
WRITE(*,*)'****          FIM DO PROGRAMA          ****'
```

```
WRITE(*,*)'**** TEMPO DE DURACAO DA SIMULACAO ****'
```

```
WRITE(*,140)Tcomp
```

```
WRITE(*,*)'*****4*****'
```

```

CLOSE(6)
CLOSE(7)
CLOSE(8)
CLOSE(9)
CLOSE(5)
Do 10 i=1,5
    CALL BEEPQQ(1000,1000)
    CALL SLEEPQQ(1000)
10  Continue

100  FORMAT(3X,6(F10.4))
110  FORMAT(3X,4(F10.4))
130  FORMAT(3X,5(F10.4))
140  FORMAT('*****          ',F4.0,' min          *****')
150  FORMAT(' TEMPERATURA DE OPERACAO (K)          : ',F10.4,/,
&          ' PRESSAO DE OPERACAO (atm)          : ',F10.4,/,
&          ' VELOCIDADE ESPACIAL          : ',F10.4,/,
&          ' DIAMETRO DO CATALISADOR (cm)          : ',F10.4,/,
&          ' PESO MOLECULAR DO PRODUTO (gmol)          : ',F10.4,/,
&          ' TENSÃO SUPERFICIAL DO PRODUTO (dina/s) : ',F10.4,/,
&          ' VISCOSIDADE DO PRODUTO (Cp)          : ',F10.4,/,
&          ' DENSIDADE DO PRODUTO (g/cm3)          : ',F10.4,/,
&          ' VELOCIDADE DO LIQUIDO (cm/s)          : ',F10.4,/,
&          ' VELOCIDADE DO GAS (cm/s)          : ',F10.4,/,
&          ' ALTURA DO LEITO (cm)          : ',F10.4,/,
&          ' POROSIDADE DO LEITO          : ',F10.4,/,
&          ' VELOCIDADE DE MINIMA FLUIDIZACAO (cm/s) : ',F10.4,/,
&          ' VELOCIDADE TERMINAL DA PARTICULA (cm/s) : ',F10.4,/,
&          ' CONVERSAO DO RESIDUO          : ',F10.4,'% ',/,
&          ' CONVERSAO DO CONTAMINANTE (METAL)          : ',F10.4,'% ',/,
&          ' CONSUMO DE HIDROGENIO (gmol/cm3)          : ',E10.4,/,
&          ' COMPOSICAO DO PRODUTO',/,
&          ' Fracao Massica de Residuo          : ',F10.4,/,
&          ' Fracao Massica de Gasoleo          : ',F10.4,/,
&          ' Fracao Massica de Diesel          : ',F10.4,/,
&          ' Fracao Massica de Nafta          : ',F10.4,/,
&          ' Fracao Massica de Gases          : ',F10.4,/,
&          ' Concentração de Metal (ppm)          : ',F10.4)

200  FORMAT(A)
300  FORMAT(' SUBROTINA HDM          : ',\ )
400  FORMAT(' SUBROTINA HCRACK          : ',\ )
500  FORMAT(' SUBROTINA PROPRIED          : ',\ )
600  FORMAT(' SUBROTINA MISTURA          : ',\ )
700  FORMAT(' SUBROTINA SAIDA          : ',\ )

9001  FORMAT (I4, '/', I2.2, '/', I4.4)
9002  FORMAT (I4.2, ':', I2.2, ':', I2.2)
9003  FORMAT (I4.2, ':', I2.2, ':', I2.2, 5X, F6.2, '%')
STOP
5

```

```
SUBROUTINE BMHCRAK
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
```

```
PARAMETER (ERRO=1.D-4)
PARAMETER (PI=3.14159265)
```

```
DIMENSION Temp1(20,20)
```

```
COMMON/AA/dT,hT,N,NT,Wcat
COMMON/CC/QM1,QVg,H_C,WHSV
COMMON/FF/VMACROP0,VMICROP0,Rm0,TAU,Rod,Rop
COMMON/GG/dp
COMMON/LL/U1(20),Ug(20)
COMMON/OO/XPseudocomp(20,20)
COMMON/FLUIDO/XL,Utp(20),Umf(20),EPS(20),Pe
COMMON/MATRIZ/A(20,20),B(20,20),Xw(20)
```

```
C      BALANÇO DE MASSA PARA O HIDROCRAQUEAMENTO TÉRMICO
```

```
Do 10 j=1,7
    Do 20 i=1,NT
        Temp1(j,i)=0.D0
```

```
20      Continue
```

```
10      Continue
```

```
C      Expansão do leito
```

```
Soma=0.
```

```
Do k=1,NT
```

```
    Soma=Soma+Xw(k)*(1.-EPS(k))
```

```
End Do
```

```
XL=Wcat*1000./(Rop*(PI*dT**2/4.)*Soma)
```

```
Cálculo do número de Peclet
```

```
Pe=(XL*61./dp)*(dp/dT)**1.66*(U1(NT)/(U1(NT)+Ug(NT)))*1.03
```

```
Pe=1000.
```

```
Flag=0.
```

```
Do While (Flag.EQ.0.)
```

```
    Flag=1.
```

```
    CALL HCRAK
```

```
    Do i=1,NT
```

```
        Do j=1,7
```

```
            If (XPseudocomp(j,i).LT.0.) XPseudocomp(j,i)=0.D0
```

```
            Teste=ABS(XPseudocomp(j,i)-Temp1(j,i))
```

```
            If (Teste.GE.Erro) Flag=0.
```

```
            Temp1(j,i)=XPseudocomp(j,i)
```

```
        End Do
```

```
        XPseudocomp(8,i)=XPseudocomp(1,i)+XPseudocomp(2,i)
```

```
        XPseudocomp(9,i)=XPseudocomp(3,i)+XPseudocomp(4,i)
```

```
    CALL MISTURA(i)
```

```
    CALL PROPRIED(i)
```

```
C      Expansão do leito
```



```

        Soma=0.
        Do k=1,NT
            Soma=Soma+Xw(k) * (1.-EPS(k))
        End Do
        XL=Wcat*1000./ (Rop*(PI*dT**2/4.)*Soma)
Cálculo do número de Peclet
        Pe=(XL*61./dp)*(dp/dT)**1.66*(U1(NT)/(U1(NT)+Ug(NT)))
&
        **1.03
        Pe=1000.
    End Do
End Do

RETURN
STOP
END

```

```

SUBROUTINE BMHDM
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

```

```

PARAMETER (ERRO=1.D-4)
PARAMETER (ND=20,NCOL=20,NS=1)

```

```

DIMENSION Temp(20)
DIMENSION Amat(20,20),Bmat(20),Cmat(20)

```

```

COMMON/AA/dT,hT,N,NT,Wcat
COMMON/HH/Rmol,XK0,E,C0,Rp
COMMON/LL/U1(20),Ug(20)
COMMON/GGG/CB01,CadmbJ(20),CadmbI(20),CA01,CadmaJ(20),CadmaI(20)
COMMON/III/ALFA1(20),ALFA2(20),BETA1(20),BETA2(20),BETA1reacao(20)
&
        ,BETA2reacao(20)

```

```

COMMON/FLUIDO/XL,Utp(20),Umf(20),EPS(20),Pe
COMMON/MATRIZ/A(20,20),B(20,20),Xw(20)

```

C BALANÇO DE MASSA PARA A HIDRODEMÉTALIZAÇÃO

```

DO While (i.LE.NT)
    Temp(i)=0.
    i=i+1
End Do
Flag=0.
DO While (Flag.EQ.0.)
    Flag=1.

```

C Cálculo da matriz dos coeficientes "Amat" usada na solução do sistema
C gerado pela discretização das equações de balanço (Amat*X=Bmat)
C Condição de contorno inicial (i=1, Z=0)

```

k=2
DO While (k.LE.NT)
    Amat(1,k)=-A(1,k)/Pe
    k=k+1

```

```

End Do
Amat(1,1)=1.-A(1,1)/Pe

```

```

C      Pontos de colocação internos
      i=2
      Do While (i.LE.NT-1)
        k=1
        Do While (k.LE.NT)
          Amat(i,k)=B(i,k)/Pe-A(i,k)
          If (i.eq.k) Then
            Call HDM1(k)
            Call HDM2(k)
            Amat(i,k)=Amat(i,k)-(1.-EPS(i))*XL*Rp/(U1(i)
&                                     *CB01)*(1./(1.+alfal(i)*Rp))
            End If
          k=k+1
        End Do
        i=i+1
      End Do
C      Condição de contorno final (i=NT, Z=1)
      k=1
      Do While (k.LE.NT)
        Amat(NT,k)=A(NT,k)
        k=k+1
      End Do

C      Cálculo da matriz solução "Cmat" usada na solução do sistema
C      gerado pela discretização das equações de balanço (Amat*X=Cmat)

C      Cálculo das concentrações admencionais dos componentes metálicos
      Cmat(1)=1.
      i=2
      Do While (i.LT.NT)
        Cmat(i)=0.
        i=i+1
      End Do
      Cmat(NT)=0.

C      Solução do sistema de equações "Amat*X=Bmat"
C
      k=1
      Do While (k.LE.NT)
        Amat(K,NT+1)=Cmat(k)
        k=k+1
      End Do
      CALL GAUSL(ND,NCOL,NT,NS,Amat)
      k=1
      Do While(k.LE.NT)
        CadmbJ(k)=Amat(K,NT+1)
        CadmbI(k)=CadmbJ(k)/(1./(1+alfal(k)*Rp))
        Teste=ABS(CadmbI(k)-Temp(k))
        If(Teste.GE.ERRO) Flag=0.
        If (CadmbI(k).LT.0.) CadmbI(k)=0.
        Temp(k)=CadmbI(k)
        k=k+1

```

```
End Do  
End Do  
  
RETURN  
STOP  
END
```

```

SUBROUTINE HCRAK
C *****
C * ESTE PROGRAMA CACULA O RENDIMENTO DO HIDROCRAQUEAMENTO DE *
C * ÓLEOS PESADOS COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA, REPRODUZINDO OS *
C * RESULTADOS DO ARTIGO "Process Characterization of Expanded- *
C * Bed Reactors in series". Os parâmetros de entrada e saída do *
C * programa são: *
C * TF - Temperatura usada no processo (F) *
C * TK - Temperatura usada no processo (K) *
C * TR - Temperatura usada no processo (R) *
C * TAU - Tempo de residencia do reator *
C * XKh - Fator pre-exponencial da equacao de Arheniuos (1/s) *
C * Eh - Energia de ativacao da reacao de hidrocrackeamento *
C * térmico (Btu/lbmol) *
C * XK - Constante da reacao hidrocrackeamento de "B" a "A1" *
C * ,todas as outras constantes de reacao foram postas *
C * em funcao desta. *
C *****
C.....

```

```

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
PARAMETER (PI=3.14159265)
PARAMETER (ND=20,NCOL=20,NS=1)

```

```

DIMENSION P1(7),P2(7,7)
DIMENSION Amat(20,20),Bmat(20,20),Cmat(20),Coef(20)

```

```

COMMON/AA/dT,hT,N,NT,Wcat
COMMON/BB/T,P
COMMON/CC/QM1,QVg,H_C,WHSV
COMMON/LL/U1(20),Ug(20)
COMMON/OO/XPseudocomp(20,20)
COMMON/PP/XKh0,Eh
COMMON/FLUIDO/XL,Utp(20),Umf(20),EPS(20),Pe
COMMON/MIS/PMmis(20),Tsmis(20),Viscomis(20),RoMis(20),Hlmix(20)
COMMON/MATRIZ/A(20,20),B(20,20),Xw(20)

```

```

DATA P1 /2.08,38.23,1.76,0.52,3*0./
DATA P2 /7*0.,
& 7*0.,
& 7*0.,
& 1.,20.6,5*0.,
& 0.69,13.4,1.27,0.24,3*0.,
& 0.21,3.4,0.44,0.24,3*0.,
& 0.18,0.83,0.05,0.04,3*0./

```

```

QM1=WHSV*Wcat      ! Vazão mássica de líquido (Kg/h)
TR=(9./5.)*T
TF=TR-459.67
XKh=EXP(LOG(XKh0)-Eh/(TR*1.9872))

```

```

j=1
Do While (j.NE.7)
  Primeira condição de contorno i=1
    Amat (1,1)=1.0-A(1,1)/Pe
    DO k=2,NT
      Amat (1,k)=-A(1,k)/Pe
    End Do

C  Pontos internos de Colocação 1<i<NT (N+2)
  Do i=2,NT-1
    Do k=1,NT
      Bmat(i,k)=B(i,k)/Pe-A(i,k)
    End DO

    TAU=(hT*PI*dT**2/4.)/(Qm1*1000./RoMis(i))

    Soma=0.
    DO l=1,7
      Soma=Soma+P2(l,j)*XKh*XPseudocomp(l,i)
    End Do
    Cmat(i)=-TAU*Soma

    Coef(i)=XKh*TAU*P1(j)

  End DO

  Do i=2,NT-1
    Do k=1,NT
      Amat(i,k)=Bmat(i,k)
    End Do
    Amat(i,i)=Amat(i,i)-Coef(i)
  End Do

C  Segunda Condição de contorno
  Do k=1,NT
    Amat(NT,k)=A(NT,k)
  End Do

  Cmat(NT)=0.

  Do i=1,NT
    Amat(i,NT+1)=Cmat(i)
  End Do

  CALL GAUSL(ND,ND,NT,NS,Amat)
  Do i=1,NT
    XPseudocomp(j,i)=Amat(i,NT+1)
  End Do

  j=j+1

```

End Do

RETURN

STOP

END

SUBROUTINE HDM1(J)

```

C *****
C * Esta subrotina tem por objetivo determinar as constantes que *
C * serão utilizadas na subrotina DEMETAL2.
C * XMACROP0 - Macroporosidade inicial do catalisador. *
C * XMICROP0 - Microporosidade inicial do catalisador. *
C * PHI - Modulo de Thiele modificado. *
C * Thiele - Modulo de Thiele. *
C * ETA0 - Fator de efetividade inicial do catalisador. *
C * ETA - Fator de efetividade do catalisador. *
C * Rp - Taxa de reacao por volume de catalisador. *
C * T - Tempo de operacao do catalisador (dia). *
C * TETA - Tempo admencional de operacao. *
C *****

```

```

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
PARAMETER (PI=3.14159265)

```

```

COMMON/BB/T,P
COMMON/FF/VMACROP0,VMICROP0,Rm0,TAU,Rod,Rop
COMMON/GG/dp
COMMON/HH/Rmol,XK0,E,C0,Rp
COMMON/JJ/Dab(2,20)
COMMON/MM/Ap,Thiele,ETA0,TEMP1,TEMP2
COMMON/NN/Tempo,TETA,TETA1
COMMON/AAA/B1,C1
COMMON/BBB/r,s,v
COMMON/CCC/alfa,beta,gama,omega
COMMON/DDD/U0,U1,U2
COMMON/EEE/U,F
COMMON/FFF/PHI,XK1
COMMON/HHH/ApTemp,TETA1Temp

```

C.....

C----- Entrada de dados

C.....

C Cálculo da constante da taxa

```

XK=XK0*DEXP(-E*1000./(1.9872*T))

```

C----- Calculo das variaveis adimensionais utilizadas no programa

```

XLd=dp/6.
XMACROP0=VMACROP0/((1./Rop)+VMACROP0+VMICROP0)
XMICROP0=VMICROP0/((1./Rop)+VMACROP0+VMICROP0)
A=XMACROP0/XMICROP0
B=Rmol/Rm0
XP=(1.-B)**4

```

C----- Cálculo do modulo de Thiele ¹

COMMON/HHH/ApTemp, TETA1Temp

Conc=CadmbI(k)*C0
TETA1=TETA1Temp*Conc
TS=Tempo*3600.
TETA=TETA1*TS

C----- Calculo do fator de efetividade do catalisador

N=300
QSITemp=1.
NSIM=N/2.
PESO=QSITemp/N
i=1.
ETA=0.DO
U=0.DO
F=0.DO
DO WHILE(i.LE.NSIM)
 XE=2.*(i-1.)*PESO
 XD=2.*i*PESO
 XM=(XE+XD)/2.
 T1=FUNCAO(XE)
 T3=FUNCAO(XM)
 T2=FUNCAO(XD)
 IF((U.LT.0.).OR.(F.LT.0.)) GO TO 10
 ETA=ETA+(PESO/3.)*(T1+4.*T3+T2)
 i=i+1
END DO

10 CONTINUE

C----- Calcula da taxa

Ap=ApTemp*Conc
Rp=Ap*Thiele**2*ETA

RETURN
STOP
END

FUNCTION FUNCAO(QSI)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
COMMON/NN/Tempo, TETA, TETA1
COMMON/AAA/B1, C1
COMMON/BBB/r, s, v
COMMON/CCC/alfa, beta, gama, omega
COMMON/DDD/U0, U1, U2
COMMON/EEE/U, F
COMMON/FFF/PHI, XK1
U0=DCOSH(PHI*QSI)/DCOSH(PHI) 3

```

U1=r*U0**2+s*U0+v
V0=DSINH(PHI*QSI)/DCOSH(PHI)
U2=XK1*U0+(B1*U0*U1+2.*B1*r*U0**3/3.+B1*s*U0**2/2.-C1*U0**3/3.+
&      alfa*U0**3+beta*U0**2+gama*QSI*V0+omega)

U=U0+U1*TETA+U2*TETA**2

F=1.-U0*TETA-(U1/2.)*TETA**2-(U2/3.)*TETA**3

FUNCAO=F*U
RETURN
STOP
END

```

Subroutine INTERPOL(NT,NPPI,Nc,X,ROOT,Y,Yint)

C Dado NPP pontos de um perfil qualquer de N componentes, a
 C subrotina cria um polinômio interpolador de Lagrange de grau NPP-1
 C e interpola o perfil em NT pontos. Os pontos de interpolação estão
 C armazenados no vetor ROOT(i) e as variáveis calculadas são armazenadas
 C na matriz Yint(i,j).

C NPP : Número de pontos do perfil dado.

C X(i): Valor das variáveis independentes do perfil dado.

C Y(i,j): Valor das variáveis dependentes do perfil dado.

C ROOT(i): Valor das variáveis independentes nos pontos de interpolação

C Yint(i,j): Valor das variáveis dependentes nos pontos de interpolação

C NT: Número de pontos que serão interpolados

IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

DIMENSION Y(20,20),Yint(20,20),X(20),ROOT(20),Fator(20,20)

i=1

Do While(i.LE.NT)

 j=1

 Do While(j.LE.NPPI)

 Fator(i,j)=1.

 k=1

 Do While(k.LE.NPPI)

 If (k.NE.j) Then

 Fator(i,j)=Fator(i,j)*(ROOT(i)-X(k))/(X(j)-X(k))

 End If

 k=k+1

 End Do

 j=j+1

 End Do

 i=i+1

End Do

k=1

Do While (k.LE.Nc)

 i=1

 Do While (i.LE.NT)

 j=1

 Yint(k,i)=0.

 Do While (j.LE.NPPI)

 Yint(k,i)=Yint(k,i)+Fator(i,j)*Y(k,j)

 j=j+1

 End Do

 i=i+1

 End Do

 k=k+1

End Do

i=1

Return
Stop
END

SUBROUTINE PERFILini

IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)

PARAMETER (ND=20, NO=1, N1=1, AL=0., BE=0.)

CHARACTER*12 Arq1,Arq2

DIMENSION X(20),VECT(20)

DIMENSION Y1(20,20),Y2(20,20),Y3(20,20)

COMMON/AA/dT,hT,N,NT,Wcat

COMMON/OO/XPseudocomp(20,20)

COMMON/GGG/CB01,CadmbJ(20),CadmbI(20),CA01,CadmaJ(20),CadmaI(20)

COMMON/MATRIZ/A(20,20),B(20,20),Xw(20)

COMMON/DERI/DIF1(20),DIF2(20),DIF3(20),ROOT(20)

Write(*,*)' LEITURA DO PERFIL INICIAL DOS PSEUDOCOMPONENTES'

Write(*,*)

Read(*,100)Arq1

Read(*,100)Arq2

Open (Unit=5,File=Arq1)

Open (Unit=6,File=Arq2)

Read(5,*)NPPI ! Número de pontos do perfil inicial

Do i=1,NPPI

Read(5,*)X(i),(Y1(j,i),j=1,7)

Read(6,*)CadmbJ(i),CadmbI(i)

Y2(1,i)=CadmbJ(i)

Y3(1,i)=CadmbI(i)

End Do

NT=N+NO+N1

C Cálculo das raízes (pontos de colocação internos) e das derivadas dos
polinômios

C de Jacobi P(N) (AL,BE).

CALL JCOBI(ND,N,NO,N1,AL,BE,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT)

C Interpolação da estimaativa inicial do perfil de concentração nos
C pontos de colocação internos e nos extremos do reator.

CALL INTERPOL(NT,NPPI,7,X,ROOT,Y1,XPseudocomp)

CALL INTERPOL(NT,NPPI,1,X,ROOT,Y2,CadmbJ)

CALL INTERPOL(NT,NPPI,1,X,ROOT,Y1,CadmbI)

C Cálculo das propriedades da mistura usando usando as frações mássicas
C dos pseudo-componentes.

i=1

Do While (i.LE.NT)

CALL MISTURA(i)

CALL PROPRIED(i)

```
        i=i+1
End Do
```

```
C      Cálculo das matrizes de discretização A(i,j) e B(i,j)
      i=1
      Do While (i.LE.NT)
        ID=1
        CALL DFOPR(ND,N,N0,N1,i,ID,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,VECT)
        j=1
        Do While (j.LE.NT)
          A(i,j)=VECT(j)
          j=j+1
        End Do
        ID=2
        CALL DFOPR(ND,N,N0,N1,i,ID,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,VECT)
        j=1
        Do While (j.LE.NT)
          B(i,j)=VECT(j)
          j=j+1
        End Do
        ID=3
        CALL DFOPR(ND,N,N0,N1,i,ID,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,VECT)
        j=1
        Do While (j.LE.NT)
          Xw(j)=VECT(j)
          j=j+1
        End Do
        i=i+1
      End Do
```

```
100  FORMAT (A)
```

```
      RETURN
      STOP
      END
```

\$DEBUG

```
*****
*
*          SUBROTINAS DE COLOCACAO ORTOGONAL
*
*          JOHN VILLADSEN
*          MICHAEL L. MICHELSEN
*
*          SOLUTION OF DIFFERENTIAL EQUATION
*          MODELS BY POLYNOMIAL APPROXIMATION
*
*****
```

```
*****
*  CALCULO DAS RAIZES E DERIVADAS DOS POLINOMIOS DE
*  JACOBI P(N) (AL,BE); PRECISAO DA MAQUINA 16 D
*
*****
```

```
      SUBROUTINE JCOBI (ND,N,N0,N1,AL,BE,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION DIF1 (ND),DIF2 (ND),DIF3 (ND),ROOT (ND)
```

```
c  nomenclatura:
c
c  ND: dimensao dos vetores DIF1,DIF2,DIF3,ROOT
c  N : grau do polinomio de Jacobi = pontos de colocacao
c  N0: decide se x=0 sera incluido > 1-sim, 0-nao
c  N1: idem N0 para x=1
c  AL: valor de alfa
c  BE: valor de beta
c  DIF1,DIF2,DIF3: vetores contendo as derivadas primeira,segunda,
c                  e terceira do polinomio de Jacobi nos pontos de
c                  colocacao
c  ROOT: vetor contendo as raizes do polinomio de Jacobi = pontos
c        de colocacao internos
```

```
c  PRIMEIRO CALCULO DOS COEFFICIENTES PELAS FORMULAS
c  RECURSIVAS, E OS MESMOS SAO ESTOCADOS EM DIF1 E DIF2
```

```
      AB=AL+BE
      AD=BE-AL
      AP=BE*AL
```

```
***** DIF1(1)=g1 (EQ 3.14) i=1 *****
      DIF1(1)=(AD/(AB+2)+1)/2
***** DIF2(1)=h1 (EQ 3.15) i=11*****
```

```

DIF2(1)=0.
IF (N .LT. 2) GO TO 15
DO 10 I=2,N
ZI=I-1
Z=AB+2*ZI
***** DIF1(i)=gi (EQ 3.14) i>1 ****
DIF1(I)=(AB*AD/Z/(Z+2)+1)/2
IF (I .NE. 2)GO TO 11
***** DIF2(2)=h2 (EQ 3.15) i=2 ****
DIF2(I)=(AB+AP+ZI)/Z/Z/(Z+1)
GO TO 10
11 Z=Z*Z
Y=ZI*(AB+ZI)
Y=Y*(AP+Y)
***** DIF2(i)=hi (EQ 3.15) i>2 ****
DIF2(I)=Y/Z/(Z-1)
10 CONTINUE

c DETERMINACAO DAS RAIZES PELO METODO DE NEWTON COM
c SUPRESSAO DAS RAIZES PREVIAMENTE DETERMINADAS

15 X=0.
DO 20 I=1,N
25 XD=0.
XN=1.
XD1=0.
XN1=0.
DO 30 J=1,N
***** CALCULO DE Pj (EQ 3.19) ****
XP=(DIF1(J)-X)*XN-DIF2(J)*XD
***** CALCULO DA DERIVADA DE Pj (EQ 3.19) ****
XP1=(DIF1(J)-X)*XN1-DIF2(J)*XD1-XN
XD=XN
XD1=XN1
XN=XP
30 XN1=XP1
***** CALCULO DE DELTA (EQ 3.22) , DELTA = Z ****
ZC=1.
Z=XN/XN1
IF (I .EQ. 1) GO TO 21
DO 22 J=2,I
22 ZC=ZC-Z/(X-ROOT(J-1))
21 Z=Z/ZC
***** CALCULO DA RAIZ DO POLINOMIO (EQ 3.23) ****
X=X-Z
IF (DABS(Z) .GT. 1.D-09) GO TO 25
ROOT(I)=X
X=X+.0001
20 CONTINUE

```


c ADICIONA EVENTUAIS PONTOS DE INTERPOLACAO EM X=0 OU X=1

```
NT=N+NO+N1
IF (NO .EQ. 0) GO TO 35
DO 31 I=1,N
J=N+1-I
31 ROOT(J+1)=ROOT(J)
   ROOT(1)=0.
35 IF (N1 .EQ. 1) ROOT(NT)=1.
```

c AGORA CALCULA DERIVADAS DO POLINOMIO

```
DO 40 I=1,NT
X=ROOT(I)
DIF1(I)=1.
DIF2(I)=0.
DIF3(I)=0.
DO 40 J=1,NT
IF (J .EQ. I) GO TO 40
Y=X-ROOT(J)
***** CALCULO DA DERIVADA TERCEIRA (EQ 3.53) ****
DIF3(I)=Y*DIF3(I) + 3*DIF2(I)
***** CALCULO DA DERIVADA SEGUNDA (EQ 3.52) ****
DIF2(I)=Y*DIF2(I) + 2*DIF1(I)
***** CALCULO DA DERIVADA PRIMEIRA (EQ 3.51) ****
DIF1(I)=Y*DIF1(I)
40 CONTINUE
RETURN
END
```

```
*****
*      SUBROTINA QUE CALCULA MATRIZES DE DISCRETIZACAO E      *
*      PESOS QUADRATURA GAUSSIANA, NORMALIZADA PARA SOMAR 1   *
*****
```

```
SUBROUTINE DFOPR (ND,N,NO,N1,I,ID,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,VECT)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION DIF1(ND),DIF2(ND),DIF3(ND),ROOT(ND),VECT(ND)
```

c nomenclatura:

c

c ND: dimensao dos vetores DIF1,DIF2,DIF3,ROOT

c N : grau do polinomio de Jacobi = pontos de colocacao

c NO: decide se x=0 sera incluído > 1-sim, 0-nao

c N1: idem NO para x=1

```

c      I : indice dos pesos calculados
c      ID: indicador > 1-matriz de discretizacao A (dy/dx),
c              2-matriz de discretizacao B (d2y/dx2),
c              3-pesos quadratura Gaussiana
c      DIF1,DIF2,DIF3: vetores contendo as derivadas primeira,segunda,
c              e terceira do polinomio de Jacobi nos pontos de
c              colocacao
c      ROOT: vetor contendo as raizes do polinomio de Jacobi = pontos
c              de colocacao internos
c      VECT: vetor contendo o calculo dos pesos

```

```

c      CALCULO DAS DERIVADAS DOS INTERPOLADORES

```

```

      NT=N+NO+N1
      IF (ID .EQ. 3) GO TO 10
      DO 20 J=1,NT
      IF (J .NE. I) GO TO 21
      IF (ID .NE. 1) GO TO 5
***** CALC.DA DERIV. PRIMEIRA DE li (EQ 3.40),x=xi ****
      VECT(I)=DIF2(I)/DIF1(I)/2
      GO TO 20
***** CALC.DA DERIV. SEGUNDA DE li (EQ 3.41),x=xi ****
      5  VECT(I)=DIF3(I)/DIF1(I)/3
      GO TO 20
      21 Y=ROOT(I)-ROOT(J)
***** CALC.DA DERIV. PRIMEIRA DE li (EQ 3.42),x=xj ****
      VECT(J)=DIF1(I)/DIF1(J)/Y
***** CALC.DA DERIV. SEGUNDA DE li (EQ 3.43),x=xj ****
      IF (ID .EQ. 2) VECT(J)=VECT(J)*(DIF2(I)/DIF1(I)-2/Y)
      20 CONTINUE
      GO TO 50
***** CALCULO DA FUNCAO PESO ****
      10 Y=0.
      DO 25 J=1,NT
      X=ROOT(J)
      AX=X*(1-X)
***** SE N0 = 0 ----->>> (EQ 3.69) ****
***** SE N1 = 0 ----->>> (EQ 3.70) ****
***** SE N0 = 1 E N1 = 1 ----->>> (EQ 3.71) ****
      IF (N0 .EQ. 0) AX=AX/X/X
      IF (N1 .EQ. 0) AX=AX/(1-X)/(1-X)
      VECT(J)=AX/DIF1(J)**2
      25 Y=Y+VECT(J)
***** NORMALIZACAO DA FUNCAO PESO ****
      DO 60 J=1,NT
      60 VECT(J)=VECT(J)/Y
      50 RETURN
      END

```

```
*****
*      CALCULO DOS COEFICIENTES DE INTERPOLACAO DE LAGRANGE      *
*****
```

```
SUBROUTINE INTRP (ND,NT,X,ROOT,DIF1,XINTP)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION ROOT(ND),DIF1(ND),XINTP(ND)
```

```
c      nomenclatura:
```

```
c
c      ND: dimensao dos vetores ROOT,DIF1
c      NT: numero total de pontos de interpolacao (= N+N0+N1)
c           nos quais a variavel dependente y e conhecida
c      X : abcissa x onde y(x) e desejada
c      ROOT: vetor das raizes do polinomio de Jacobi = pontos
c            de colocacao internos
c      DIF1: vetor contendo a derivada primeira do polinomio de Jacobi
c            nos pontos de colocacao
c      XINTP: vetor dos pesos de interpolacao
```

```
      POL=1.
      DO 5 I=1,NT
      Y=X-ROOT(I)
      XINTP(I)=0.
      IF (Y .EQ. 0.D0) XINTP(I)=1.
5      POL=POL*Y
      IF (POL .EQ. 0.D0) GO TO 10
      DO 6 I=1,NT
6      XINTP(I)=POL/DIF1(I)/(X-ROOT(I))
10 RETURN
      END
```

```
*****
*      SUBROTINA DO METODO DE GAUSS-JORDAN      *
*****
```

```
SUBROUTINE GAUSL(ND,NCOL,N,NS,AJX)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
DIMENSION AJX(ND,NCOL)
```

```
*****
*      GAUSL RESOLVE ( AJX*X = B ), ONDE AJX(N,N) E B(N,NS), PELA *
*      ELIMINACAO GAUSSIANA COM PIVOTAMENTO PARCIAL.              *
*      O VETOR B E COLOCADO ADJACENTE A MATRIZ A NAS COLUNAS     *
*      N+1 ATE N+NS.                                              *
*      A MATRIZ AJX E DESTRUIDA E A MATRIZ RESULTANTE X E        *
*      RECOLADA EM B.                                             *
*****
```

```

      N1=N+1
      NT=N+NS
      IF (N .EQ. 1) GO TO 50
*****INICIO DA ELIMINACAO*****
      DO 10 I=2,N
      IP=I-1
      I1=IP
      X=DABS(AJX(I1,I1))
      DO 11 J=I,N
      IF (DABS(AJX(J,I1)) .LT. X) GO TO 11
      X=DABS(AJX(J,I1))
      IP=J
11 CONTINUE
      IF (IP .EQ. I1) GO TO 13
*****TROCA DE LINHA*****
      DO 12 J=I1,NT
      X=AJX(I1,J)
      AJX(I1,J)=AJX(IP,J)
12 AJX(IP,J)=X
13 DO 10 J=I,N
      X=AJX(J,I1)/AJX(I1,I1)
      DO 10 K=I,NT
10 AJX(J,K)=AJX(J,K) - X*AJX(I1,K)
*****ELIMINACAO TERMINADA, AGORA BACKSUBSTITUION*****
50 DO 20 IP=1,N
      I=N1-IP
      DO 20 K=N1,NT
      AJX(I,K)=AJX(I,K)/AJX(I,I)
      IF (I .EQ. 1) GO TO 20
      I1=I-1
      DO 25 J=1,I1
25 AJX(J,K)=AJX(J,K) - AJX(I,K)*AJX(J,I)
20 CONTINUE
      RETURN
      END

```